Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 7405

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Pierre SALAÜN

POLAROGRAPHIE ET REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU THIOPHENE -2 CARBALDEHYDE ET DU THIOPHENE -2,5 DICARBALDEHYDE SUR ELECTRODE DE MERCURE.

Soutenue le 6 Juillet 1972

C. CAULLET ,	Professeur	Président
P. DUHAMEL ,	Professeur	Examinateurs
Mle M. DEVAUD ,	Maître de Conférences	

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
AO

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Pierre SALAÜN

POLAROGRAPHIE ET REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU THIOPHENE -2 CARBALDEHYDE ET DU THIOPHENE -2,5 DICARBALDEHYDE SUR ELECTRODE DE MERCURE.

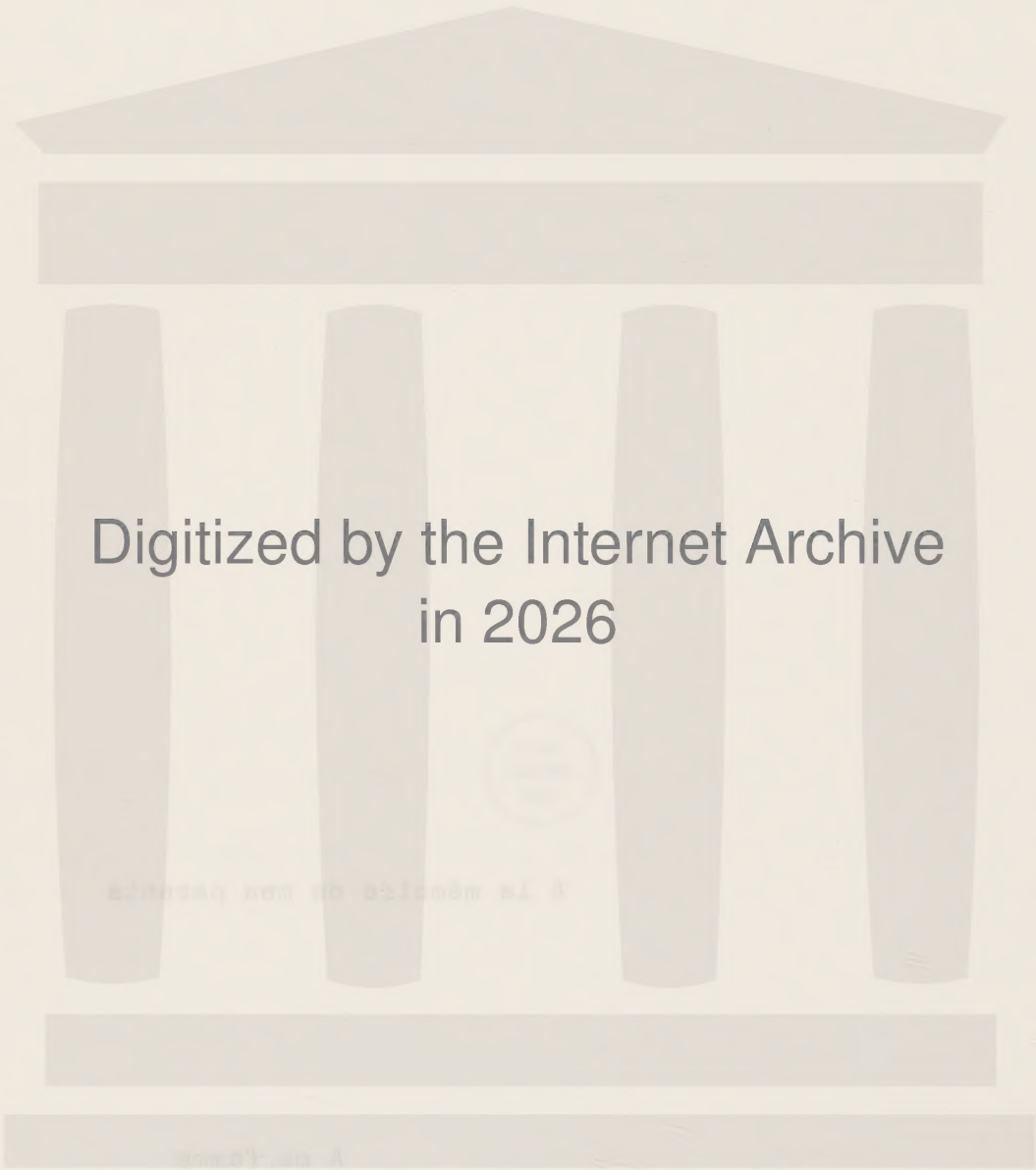
Soutenue le 6 Juillet 1972

C. CAULLET ,	Professeur	Président
P. DUHAMEL ,	Professeur	Examinateurs
Mle M. DEVAUD ,	Maître de Conférences	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de mes parents

A ma femme


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0010

Je remercie Monsieur le Recteur PASTOUR qui m'a suggéré l'idée de ce travail.

Je sais gré à Monsieur DARRIGO, Directeur de l'I.N.S.C.I.R. de m'avoir permis de réaliser cette étude dans les laboratoires de l'établissement qu'il dirige.

Que Monsieur le Professeur CAULLET qui a dirigé cette étude trouve ici l'expression de reconnaissance pour la bienveillante sollicitude dont il a fait preuve à mon égard.

Je remercie également Monsieur le Professeur DUHAMEL et Mademoiselle DEVAUD, Maître de Conférences, de l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant de faire partie de mon jury.

Que Monsieur SAVEANT, dont les travaux m'ont beaucoup aidé, soit aussi remercié de la bienveillance avec laquelle il a accepté de discuter de mon travail.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux qui m'ont assisté dans la réalisation de ce travail, soit par leur compétences particulières, soit par les encouragements qu'ils m'ont prodigués.

INTRODUCTION p. 2

PREMIERE PARTIE : Polarographie et réduction électrochimique du thiophène-2 carbaldéhyde sur électrode de mercure en milieu hydro-organique.

I - Etude des solutions tamponnées p. 6

I-1 Milieu acide pH<2,4

I-1.1 Influence de la concentration en éthanol

I-1.2 Voltampérométrie cyclique

I-2 Milieu faiblement acide 2,4 < pH< 5,6 p. 9

I-3 Milieu basique pH > 7,5 p. 12

II - Etude des solutions non tamponnées

II-1 Evolution des courbes i-E p. 14

II-2 Voltampérométrie cyclique p. 16

II-3 Interprétation p. 17

III - Etude en milieu de faible pouvoir tampon p. 19

IV - Comparaison des courants limites en milieu non tamponné et en milieu de faible pouvoir tampon : rôle de la protonation p. 23-1

DEUXIEME PARTIE : Polarographie et réduction électrochimique du thiophène-2,5 dicarbaldéhyde en milieu aqueux tamponné

I - Préliminaires p. 24-2

II - Généralités sur le comportement polarographique du TDA p. 28

II-1 Influence du pH sur l'allure des vagues

II-2 Courbes électrocapillaires - courbes i-t

III - Etude de la première vague (i_1)

III-1 Potentiel de demi-vague p. 31

III-1.1 Variation avec le pH

III-1.2 Variation avec la concentration

III-1.3 Autres facteurs pouvant influencer $E_{\frac{1}{2}}$

III-2 Etude du courant limite de i_1 p. 34

III-2.1 Influence du pH

III-2.2 Influence de la concentration

III-2.3 Influence de la température

III-2.4 Influence de la hauteur de chute du mercure

III-2.5 Influence du temps de chute

III-3 Analyse logarithmique p. 39

III-4 Coulométries p. 41

III-5 Polarographie sur goutte de mercure pendante voltampérométrie cyclique p. 47

III-6 Etude en milieu non tamponné p. 51

III-7 Conclusions sur l'étude de la vague i_1 p. 53

IV - Etude des autres vagues

IV-1 Généralités p. 57

IV-2 Influence du pH p. 57

IV-2.1 Sur les potentiels de demi-vague

IV-2.2 Sur le courant limite

IV-3 Influence de la hauteur et du temps de chute du mercure p. 63

IV-4 Voltampérométrie cyclique p. 65

IV-5 Analyse logarithmique p. 66

IV-6 Réduction à potentiel contrôlé p. 67

V - Conclusion - Mécanisme de réduction p. 73

TROISIEME PARTIE : Partie expérimentale

I - Etude électrochimique p. 77

I-1 Composition des solutions

I-2 Appareillage

II - Préparation des produits étudiés p; 81

II-1 Thiophène-2 carbaldéhyde

II-2 Thiophène-2,5 dicarbaldéhyde et acétal-aldéhydes dérivés

II-3 2-2' hydrothénoïne

II-4 Di (formyl-5 thiényl-2)-1,2 éthane diol-1,2

II-5 Formyl-2 hydroxyméthyl-5 thiophène

III Identification des produits obtenus au cours de la réduction électrochimique préparative.

III-1 Réduction électrochimique du thiophène-2 carbaldéhyde p. 90

III-2 Réduction électrochimique du thiophène-2,5 dicarbaldéhyde p. 91

Le présent travail est relatif à l'étude polarographique d'aldéhydesthiophéniques substitués ou non en position 5, ainsi qu'à la détermination de leurs produits de réduction sur électrode de mercure.

Nous nous sommes plus particulièrement attachés à démontrer le mécanisme de la réduction des composés suivants :

- Thiophène-2 carbaldéhyde

- Thiophène-2,5 dicarbaldéhyde

SAVEANT (15) a étudié en détail le mécanisme de la réduction électrochimique des aldéhydes α- substitués ; il met en évidence le mode d'intervention et l'importance relative des phénomènes d'hydratation et de protonation, aussi bien en ce qui concerne la nature et la valeur des courants qu'en ce qui concerne les potentiels des différentes vagues. Le même auteur et ses collaborateurs (16) ont analysé les réaction monoélectroniques suivies de dimérisation et proposent des critères de détermination du type de mécanisme rencontré ainsi que de la constante de vitesse de dimérisation.

Dans la première partie de ce travail, nous montrerons que le Thiophène-2 carbaldéhyde (T-CHO dans la suite du texte) se comporte comme les dérivés carbonylés aromatiques du type benzaldéhyde, le mécanisme de réduction étant fonction du pH au voisinage immédiat de l'électrode.

La deuxième partie est consacrée à l'étude du Thiophène-2,5 dicarbaldéhyde,(que l'on notera T.D.A.)

Peu d'études ont jusqu'alors été faites sur les composés dicarbonylés.

Les composés du type dialcoyl ou diaryl méthane ont été parmi les plus étudiés. (17) Leurs mécanismes de réduction diffèrent de ceux des composés monocarbonylés car des équilibres céto-énoliques peuvent intervenir en solution en fonction du pH.

En ce qui concerne les dérivés pour lesquels les deux groupes C=O sont séparés par un système transmetteur aromatique ou hétérocyclique, PRENINGER et ses collaborateurs (18), puis LAVIRON (19) mentionnent la diformyl-2,6 pyridine ; le mécanisme de la réduction électrochimique n'est pas détaillé, des phénomènes importants d'hydratation des C=O sont mis en évidence, dûs à la nature fortement basique du cycle pyridinique.

Plus récemment ZUMAN et ses collaborateurs (20, 21) au cours d'une étude systématique de classement des effets de substituants en polarographie organique ont traité du paradiacétyl benzène, déjà mentionné par DAY (22) , du paradibenzoyl benzène et du téréphtalaldéhyde. Une étude analogue est également entreprise par KARGIN et coll. (23).

La réduction électrochimique du thiophène-2,5 dicarbaldéhyde présente de nombreuses analogies avec celle de ces composés. Selon le pH on notera soit une forte intéraction entre les deux groupements C=O, provoquant un comportement polarographique nettement différent de celui des composés monocarbonylés, soit un comportement voisin de ces derniers, l'un des C=O agissant comme substituant au cours de la réduction de l'autre groupement.

P R E M I E R E P A R T I E

POLAROGRAPHIE ET REDUCTION ELECTROCHIMIQUE

DU THIOPHENE-2 CARBALDEHYDE SUR ELECTRODE DE MERCURE

EN MILIEU HYDRO-ORGANIQUE

I Etude des solutions tamponnées

Les figures 1, 2 et 3 montrent que le comportement polarographique de T-CHO est analogue à celui du benzaldéhyde dans les mêmes conditions (24).

Des réductions préparatives à potentiel contrôlé ont été conduites dans les différentes zones de pH afin de préciser les mécanismes de réduction supposés, ceci dans des gammes de concentration comparables à celles utilisées en polarographie. Chaque étude polarographique a été complétée par l'étude de la variation des courants limites en fonction de la hauteur de la colonne de mercure, de la température et de la durée de vie des gouttes de mercure.

I-1 Milieu acide : pH $<2,4$

On observe une seule vague (I) de hauteur proportionnelle à la concentration en aldéhyde et qui présente tous les caractères d'une vague de diffusion. Les courbes électrocapillaires mettent cependant en évidence une adsorption de l'aldéhyde et de son produit de réduction.

Des réductions opérées à un potentiel correspondant au début du palier de la vague montrent une variation du courant limite inverse de celle observée lors de l'étude en fonction de la concentration.

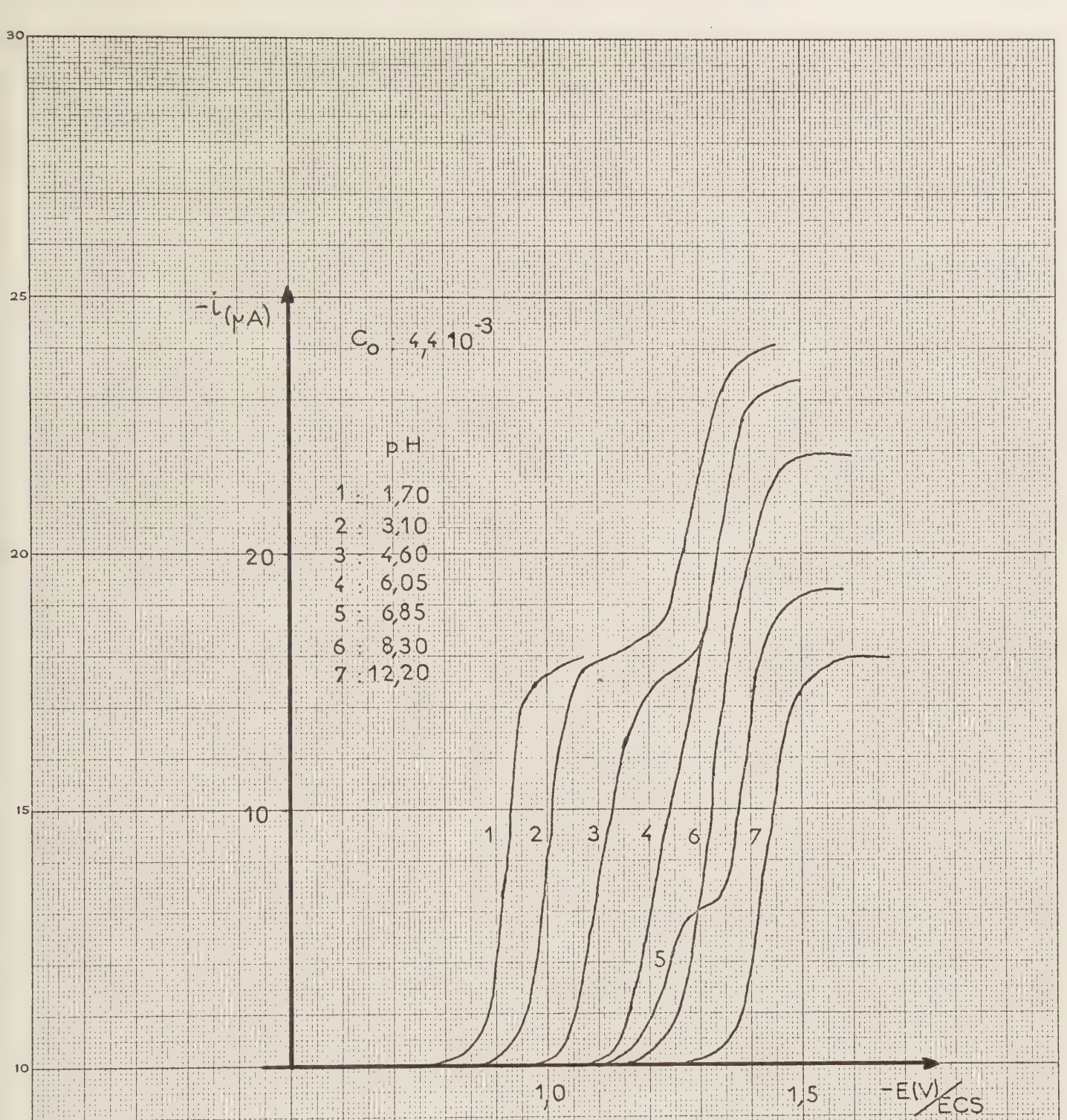


Fig 1 : Evolution des courbes i-E avec le pH

LES PAPIERS CANSON France

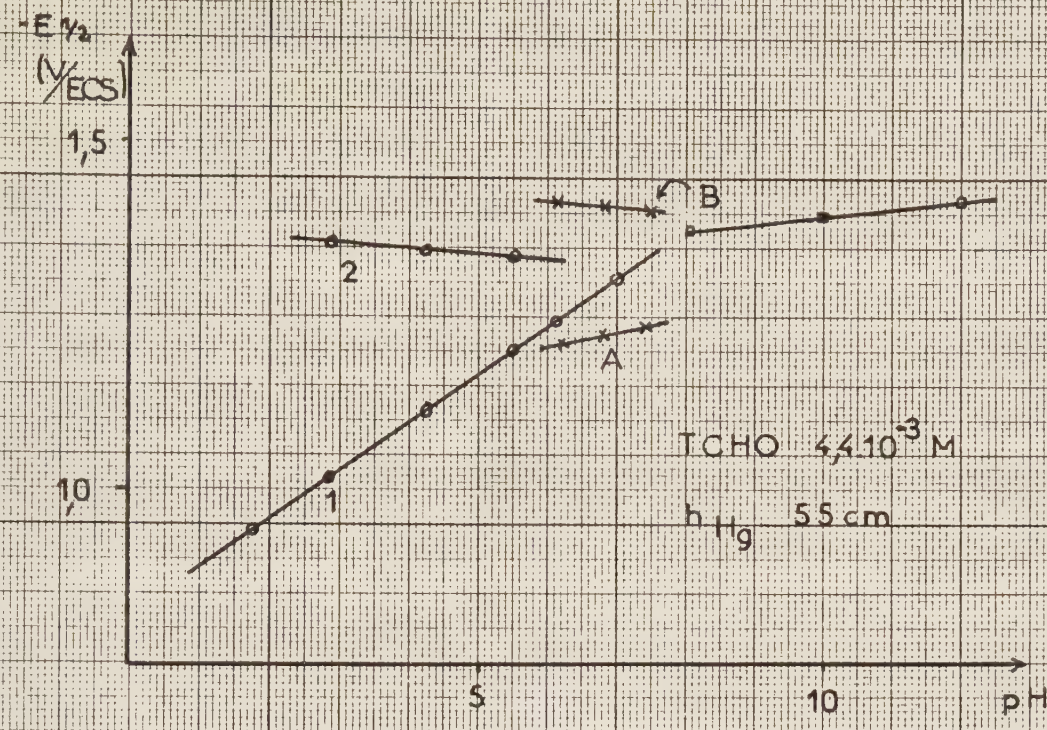


Fig.2 Courbes $E_{1/2}$ - pH

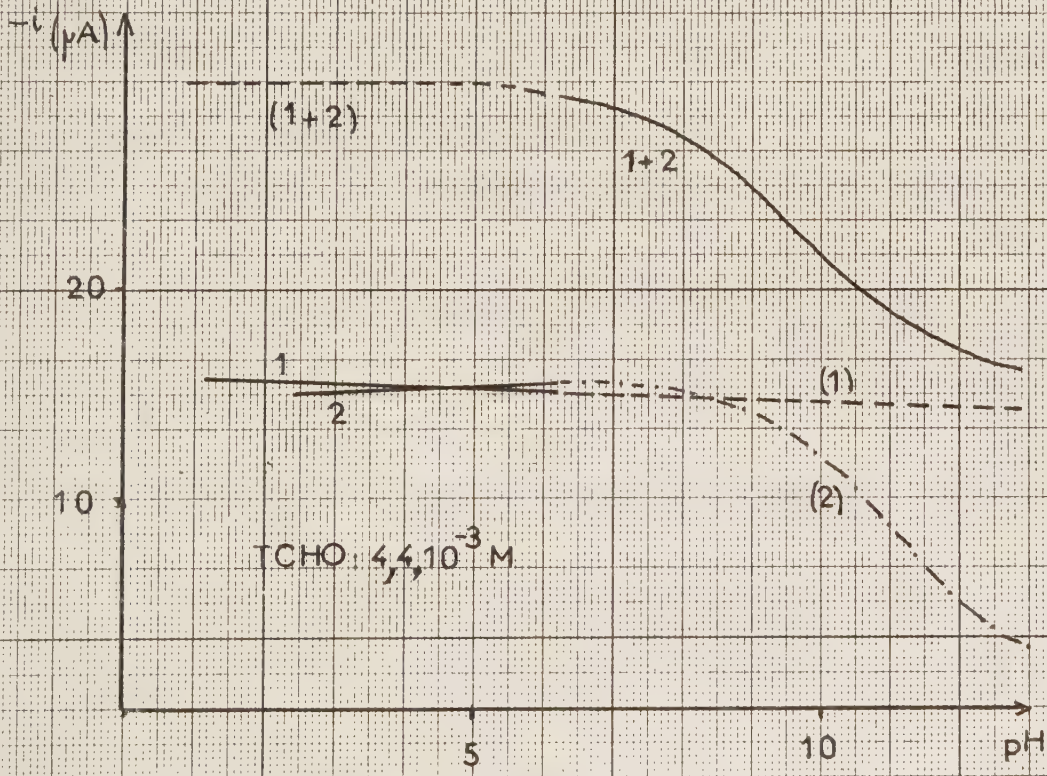


Fig.3 Variation de i_{lim} en fonction du pH

LES PAPIERS CANSON France

La réduction est complète lorsque la quantité d'électricité qui a traversé la cellule correspond à 1 F par mole d'aldéhyde. On n'observe pas alors de vague anodique. On n'observe pas non plus de pic de réoxydation en voltampérométrie cyclique pour des vitesses allant jusqu'à 5.10^{3} volts. s^{-1}.

Le potentiel de demi vague varie linéairement avec le pH ($\Delta E_{\frac{1}{2}}/\Delta pH$ = 60 mV par unité). Le courant limite correspondant à la vague unique est indépendant du pH à concentration en éthanol constante.

I-1-1 Influence de la concentration en éthanol.

Les variations de $E_{\frac{1}{2}}$ vers les potentiels négatifs avec la concentration en alcool sont supérieures à celles que l'on attend étant donnée la variation du pH mesuré. Cette variation, de même que la diminution de l'intensité correspondant au plateau de la vague quand la concentration en éthanol croît indiquent (24 - 25) une protonation des molécules d'aldéhyde préliminaires à leur réduction.

Une variation de la concentration en alcool influence également la forme de la vague. En admettant que son équation est du type :

$$E = \mathcal{E}_{o} + 0{,}06 \log \frac{i^{2/3}}{i_d - i} \qquad (26)$$

la pente théorique de 60 mV par décade n'est obtenue qu'à partir de 40% d'alcool ; pour des concentrations inférieures, cette loi n'est

vérifiée qu'au pied de la vague, alors qu'ensuite un film de produit réduit vient retarder le processus électrochimique.

I-1-2 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie à variation linéaire de tension, suivie ou non d'un balayage inverse, permet de caractériser une réaction électrochimique suivie de dimérisation du produit formé au cours du transfert électronique.

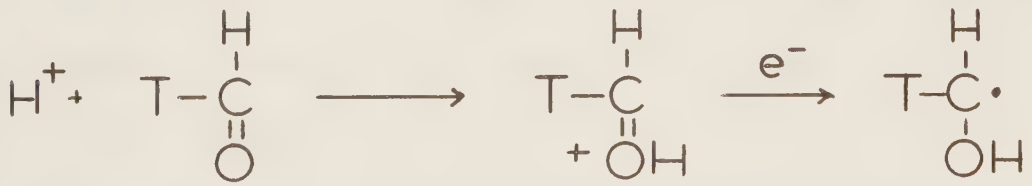
L'étude de la variation du courant de pic (i_p), ainsi que du potentiel de pic (E_p) avec la vitesse de balayage (v) et avec la concentration en substance électroactive (c_o) conduit théoriquement (16 - 27) aux résultats suivants dans le cas d'une dimérisation radicalaire :

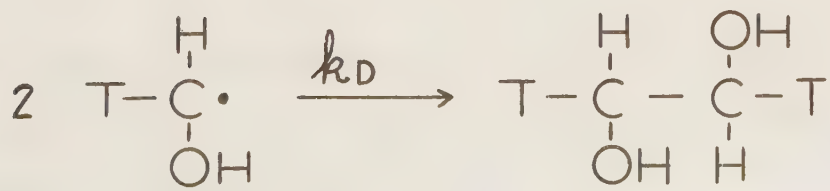
- E_p varie linéairement avec log v à raison de $\frac{20}{n}$ mV par unité de log v à 25° vers les potentiels négatifs.
- E_p de même que le potentiel de demi-vague polarographique varie avec log c_o à raison de $\frac{20}{n}$ mV par unité de log, à 25°C vers les potentiels positifs.
- i_p varie linéairement avec $v^{\frac{1}{2}}$ et est proportionnel à c_o .

L'étude de ces facteurs dans le cas du T-CHO nous a conduit aux résultats suivants sur la première vague, à pH 1,60.

C_o moles l^{-1}	$-E_{\frac{1}{2}}$ (mV/ECS)	- Ep (mV/ECS)					Ep/ log v
		5 $mV.s^{-1}$	10 $mV.s^{-1}$	20 $mV.s^{-1}$	50 $mV.s^{-1}$	100 $mV.s^{-1}$	
$4,3\ 10^{-4}$	903	926	933	939	952	958	$-(21 \pm 5)$
$4,3\ 10^{-3}$	886	917	924	927	934	942	$-(18 \pm 5)$
E/ log C_o	$+(17 \pm 5)$	$+(9 \pm 5)$	$+(9 \pm 5)$	$+(12 \pm 5)$	$+(18 \pm 5)$	$+(16 \pm 5)$	

En milieu acide, le T-CHO protoné obéit à un mécanisme classique de réduction duplicative rapide, correspondant à la dimérisation instantanée du radical formé au cours de l'étape électrochimique. Une réduction préparative à - 1,1 V/ECS à pH 1,7 nous permet de mettre en évidence l'hydrothénoïne.





I.2 Milieu faiblement acide : 2,4 < pH < 5,6

La réduction se fait en deux étapes (deux vagues de hauteur sensiblement égale) pour des concentrations en T-CHO allant de 10^{-4} à 10^{-3} moles l^{-1}, les deux vagues fusionnant à partir de pH 5,4.

La vague I est identique à celle décrite ci-avant, de même que lorsque i existe seule, une augmentation de la concentration en alcool tend à lui rendre sa forme théorique, du moins sur la première partie. (figure 4).

Une électrolyse sur le palier de la vague I entraine la disparition simultanée des deux vagues. Toutefois, il semble que la vague II décroisse plus vite que I, et au voisinage de la fin de l'électrolyse la vague I demeure seule. Cela résulte en réalité de la fusion de II avec I quand la concentration diminue.

La vague II présente un caractère différent. Le courant limite i_2, du même ordre de grandeur que i_1 pour des faibles hauteurs de chute de mercure, croît beaucoup plus rapidement que i_1 avec $\sqrt{h}$ (de façon non linéaire).

Son potentiel de demi-vague est pratiquement indépendant du pH, ce qui provoque une fusion de I dans II vers pH = 5,4. Il varie par contre avec la concentration en aldéhyde vers des potentiels plus négatifs (40 mV/u. de log c).

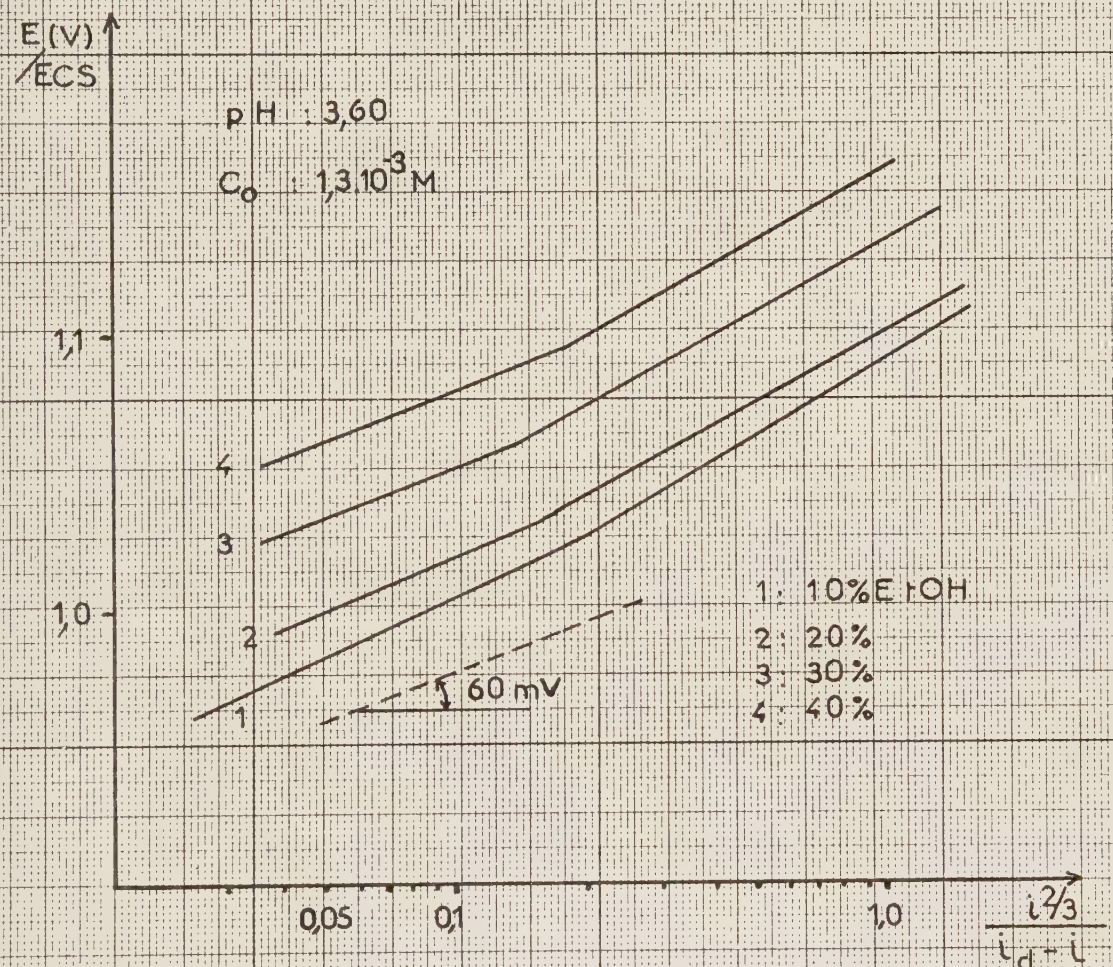


Fig:4 Influence de la teneur en alcool

LES PAPIERS CANSON France

La vague II obéit à l'équation de MAIRANOVSKII (23)

$E = \mathcal{E}'_o - 2/3 \frac{RT}{\alpha F} \log \frac{i3/2}{i_{d-i}}$ avec un coefficient de transfert α voisin de 0,5.

Des coulométries opérées sur le palier de II conduisent aux résultats suivants : par intégration de la courbe $i_{el} = f(t)$ on obtient 1,4 à 1,6 F/mole, alors que la pente de la courbe

$$\log i_{el} = f(t)$$

dans la portion où celle-ci est une droite conduit à n = 2 (on obtient une droite pour les 2/3 de la durée de l'électrolyse).

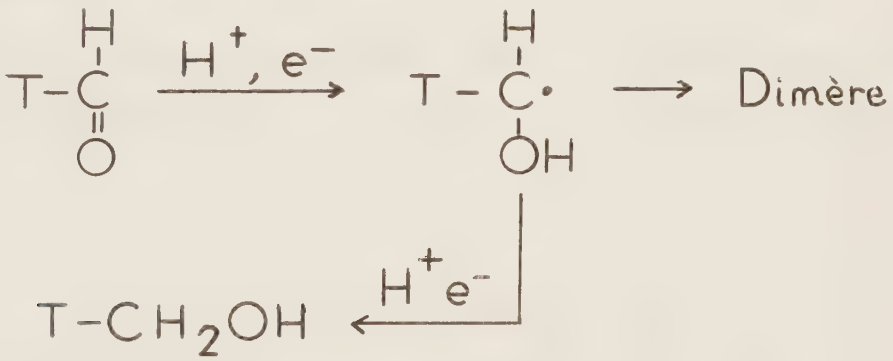
Le courant limite de II décroît bien plus vite que celui de I quand on augmente la teneur en alcool dans le milieu. Ceci semble indiquer qu'une élévation de la concentration en éthanol favorise le processus de dimérisation aux dépens de la réduction ultérieure en hydroxyméthyl-2 thiophène à laquelle correspondrait la vague II.

En voltampérométrie cyclique, le premier pic est analogue à celui décrit en milieu plus acide et varie de la même manière avec log C et log v. Le second pic n'est observé que pour de faibles teneurs en éthanol (5%) sous forme d'une vague bosse qui disparaît dès le second balayage. On ne le voit pas pour des teneurs en alcool plus élevées.

L'adsorption du dimère formé au niveau de la première étape doit empêcher la seconde de se manifester sur la goutte de mercure non renouvelée utilisée ici.

Des réductions à l'échelle préparative (E = - 1,5 V/ECS pH : 4,2) nous ont permis de caractériser ici encore l'hydrothénoïne, mais des tentatives faites pour mettre en évidence l'hydroxyméthyl-2 thiophène ont échoué, seuls des composés résineux non identifiables se sont formés.

Schéma réactionnel :



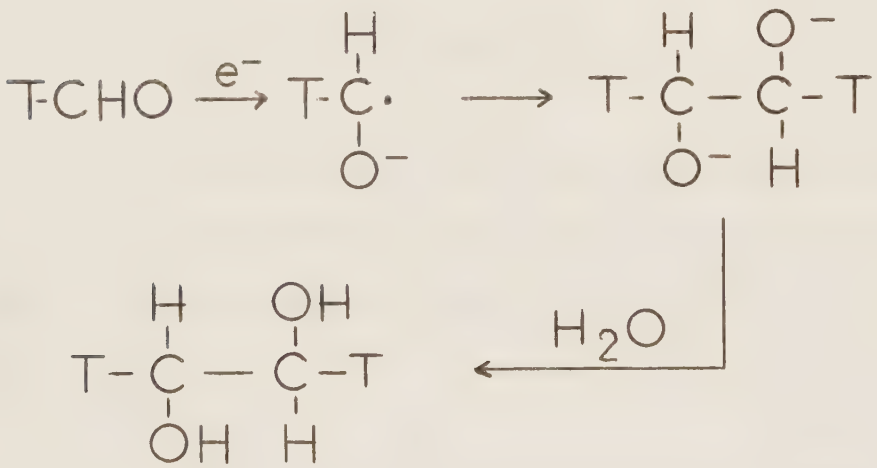
I-3 Milieu basique : pH > 7,5

On observe une seule vague pour tout pH supérieur à 7,5, quelle que soit la concentration en TCHO. Son potentiel de demi vague est pratiquement indépendant du pH. Le courant limite est proportionnel à la concentration en aldéhyde pour un pH donné. Si on trace i_{lim} en fonction du pH, on constate que le courant décroît depuis une valeur correspondant à la somme des vagues I + II en milieu peu basique jusqu'à une valeur correspondant en milieu nettement alcalin à la hauteur de la vague monoélectronique obtenue en milieu acide.

En voltampérométrie cyclique, on note un seul pic dont le potentiel se déplace de 20 mV par décade vers les potentiels négatifs en fonction de la vitesse de balayage pour $v \leq 10$ mV/minute ; pour des vitesses supérieures, $\Delta E_p / \Delta \log v$ atteint des valeurs plus grandes.

Il est vraisemblable que l'on a alors réduction de la forme non protonée du carbonyle en radical anion qui se dimérise. Ce radical anion ne peut se protoner dans ces milieux pour donner le radical neutre $T - \underset{OH}{\overset{H}{C}}.$, qui serait seul réductible en TCH_2OH.

Une réduction préparative nous a d'ailleurs permis de caractériser l'hydrothénoïne à pH 10, sans mettre l'alcool en évidence.



II Etude des solutions non tamponnées

Le pH est fixé par introduction de quantités croissantes de soude 0,5 N dans une solution de TCHO 4,3 10^{-3} M ; l'électrolyte support est du perchlorate de Sodium molaire, le pH initial étant fixé à 2,0 par de l'acide perchlorique 0,5 N.

Dans ces conditions, le pH au voisinage immédiat de l'électrode peut être très différent de celui de la solution et on voit apparaître des phénomènes cinétiques permettant de confirmer les hypothèses relatives à l'évolution des vagues I, II, et B en milieu tamponné.

II-1 Evolution des courbes i-E

Les figures 5, 6, 7 montrent l'évolution des courbes i-E ainsi que la variation du courant limite des différentes vagues et de leurs potentiels de demi-vague respectifs avec le pH de la solution.

En milieu très acide, on retrouve évidemment les mêmes résultats qu'en milieu tamponné. (vagues I et II)

Si le pH croît, la vague II disparaît progressivement et est remplacée à partir de pH 3 par une vague III à un potentiel plus négatif et qui présente les mêmes caractères que la vague B monoélectronique unique obtenue en milieu tamponné très basique.

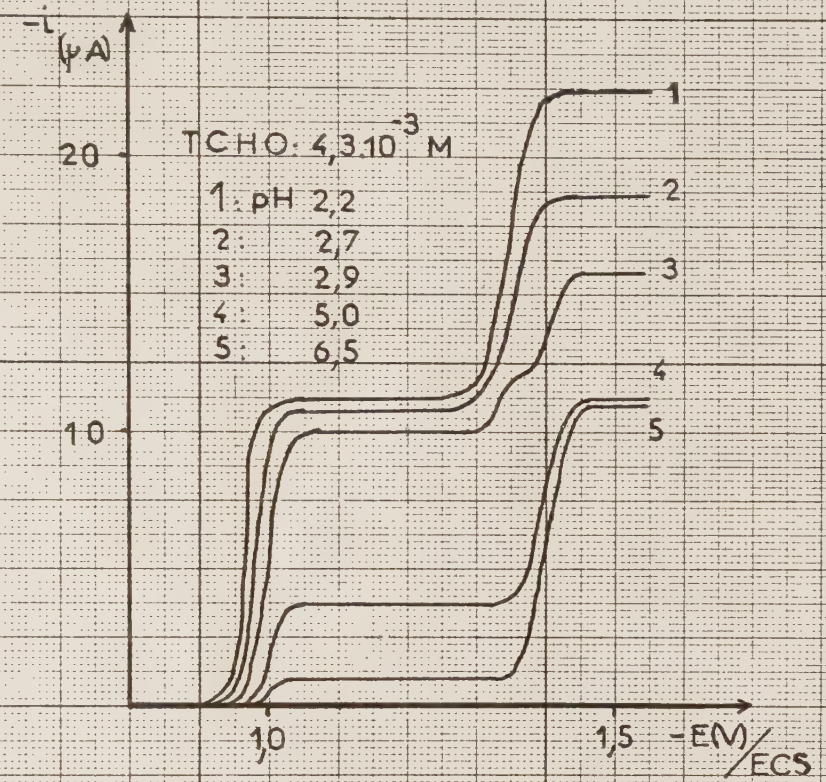


Fig:5 Evolution des courbes i-E avec le pH

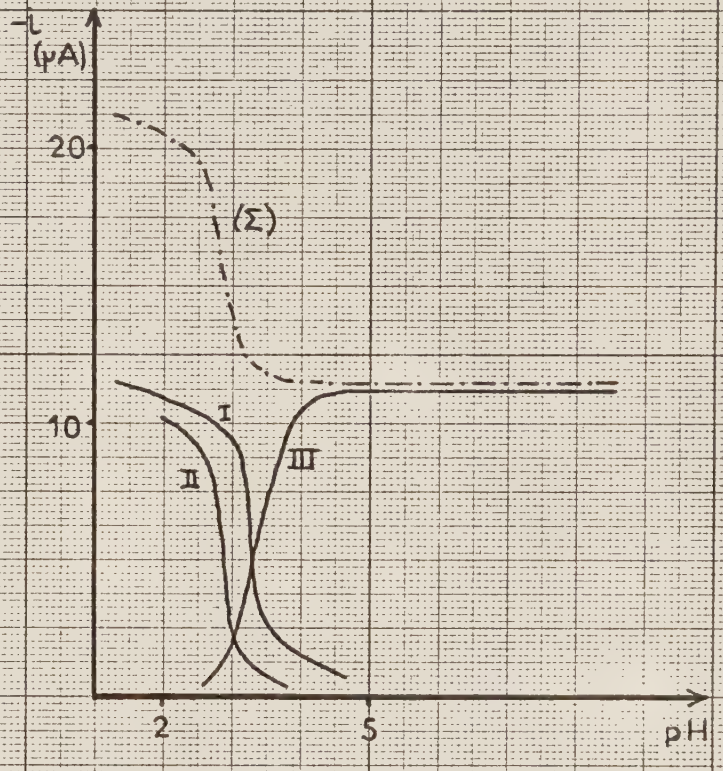


Fig:6 Variation du courant avec le pH

LES PAPIERS CANSON France

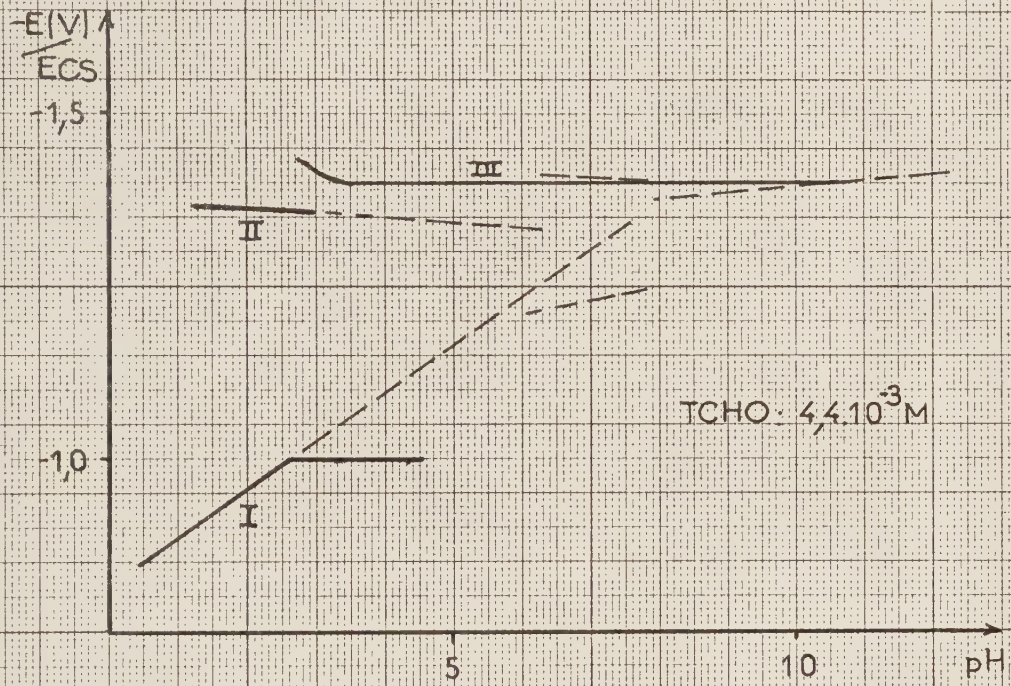


Fig: 7 — Courbes $E_{1/2}$ - pH

---- rappel des valeurs en milieu tampon

LES PAPIERS CANSON France

- A pH croissant (pH 4), la vague I décroît en prenant un caractère nouveau ($E_{\frac{1}{2}}$ indépendant du pH, i_{lim} indépendant de h_{Hg}) alors que III croît de telle sorte que la somme I + III reste constante.

- A pH de solution constant (compris entre 4 et 6) si TCHO croît, la vague I est seule aux faibles concentrations ; elle tend vers une hauteur limite proportionnelle à H^+, puis la vague III apparaît et croît à son tour. La somme des courants limites correspond globalement à un phénomène monoélectronique :

$$i_{lim}^{I} + i_{lim}^{III} = k\ (TCHO)$$

II-2 Voltampérométrie cyclique

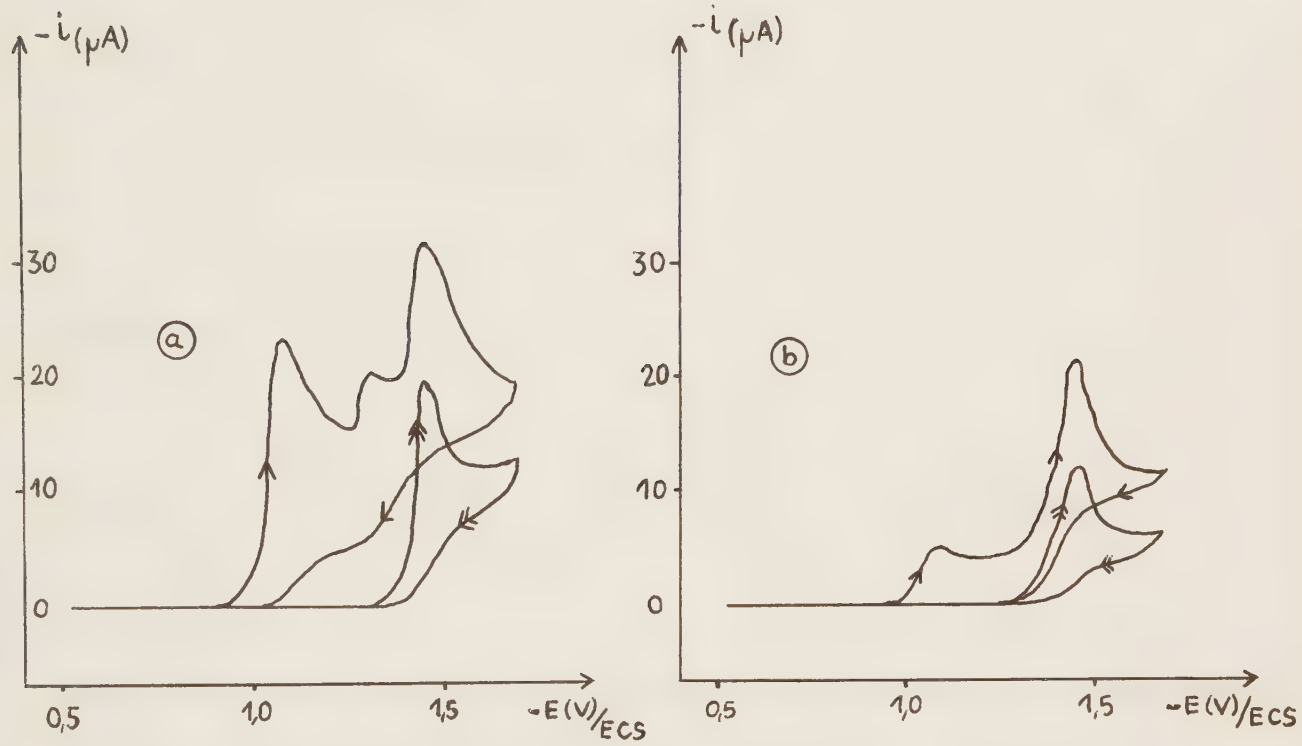


Figure 8 Voltampérométrie cyclique $v = 1200$ mV ; s^{-1}

$c_o = 4{,}4\ 10^{-3}$ M

a) pH 3,0 1 1er balayage

2 6è balayage

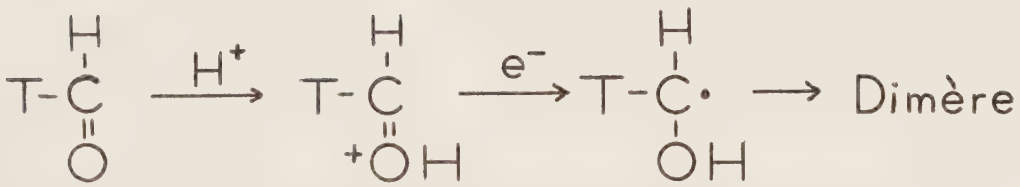
b) pH 3,7 1 1er balayage

2 6è balayage

Les pics correspondant aux vagues I, II et III apparaissent au 1er balayage ; ensuite, (5° ou 6° balayage), il ne subsiste que le pic III. Aucun pic n'est mis en évidence au balayage retour.

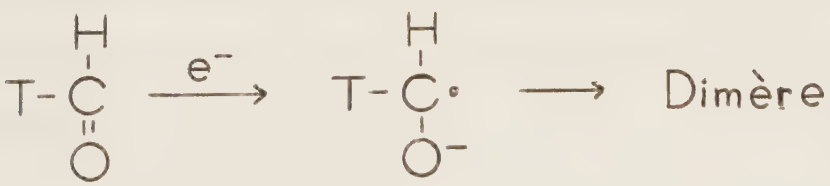
II-3 Interprètation

Vague I



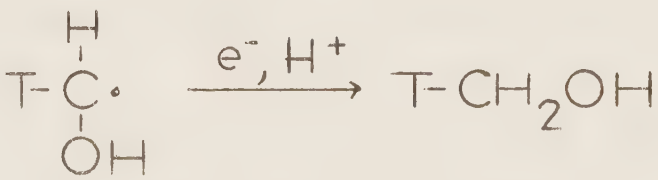
quand la concentration en H^+ de la solution devient trop faible, cette vague limitée par la diffusion des protons ($i_{lim}^{I} = k\,(H^+)$) disparaît progressivement pour être remplacée par la vague III.

Vague III



Cette vague apparait en milieu non tamponné dès que la concentration en H^+ est du même ordre de grandeur que celle de TCHO. Elle est seule à partir de pH 5 (pour TCHO = 4.10^{-3}). Le pic correspondant en voltampérométrie cyclique est seul dès le 5° balayage, par disparition des H^+ au voisinage de la goutte ; l'acidité dans la couche de diffusion est alors du même ordre que dans un milieu tampon de pH 10. Cette vague est identique à la vague B observée en milieu tampon.

Vague II



Elle disparait dès que la réduction de la forme protonée est remplacée par celle de TCHO.

Cette étude en milieu non tamponné confirme les interprètations données dans le cas des solutions tamponnées, en particulier la protonation préalable de TCHO au niveau de la goutte de mercure, et le fait que la réduction ultérieure du radical TC•HOH ne peut exister dès que la concentration en H^+ devient trop faible au voisinage de l'électrode.

III Etude en milieu de faible pouvoir tampon

Le comportement polarographique de TCHO dépend fortement de la nature des tampons utilisés pour fixer le pH en milieu neutre ou faiblement acide.

En milieu NaH_2PO_4 0,5 M - NaOH 0,5 M de pH 5,8 à 7,3

Acide citrique 0,5 M - NaH_2PO_4 0,5 M de pH 6,5 à 7,2

on observe le comportement normal de la vague I + II vue précédemment.

Si on utilise un tampon acétique CH_3 COOH 0.5 M-CH_3COONa 0,5M un comportement différent peut être mis en évidence. (figures 9a et 9b).

Figure 9a : Influence du pH sur les polarogrammes à $C_o = 4,4\ 10^{-3}$

pH 1 : 5,8 2 : 6,5 3 : 6,85 4 : 6,95 5 : 7,2

tampon acétique.

Figure 9b : Influence de la concentration en TCHO à pH 6,85

1 : $0,44.\ 10^{-3}$ moles l^{-1} 2 : $0,88.10^{-3}$

3 : $2,2.10^{-3}$ 4 : $4,4.10^{-3}$

5 : $6,6.10^{-3}$

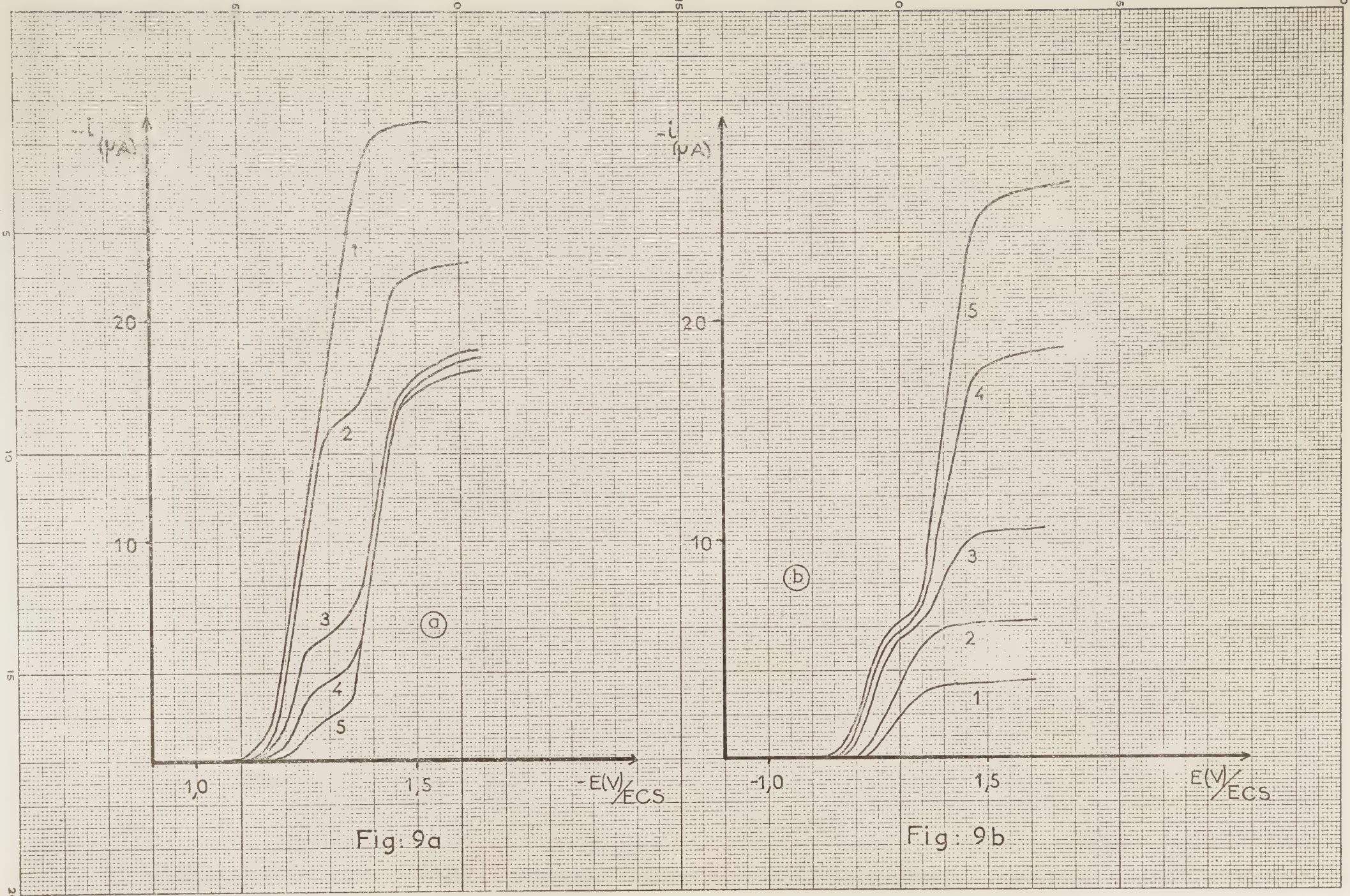


Fig: 9a

Fig: 9b

LES PAPIERS CANSON France

A faible concentration, on n'observe qu'une seule vague. Si, à pH constant, on augmente la concentration en substance électroactive, le courant correspondant à la vague unique A tend vers une valeur limite A_{lim} alors qu'apparaît une vague B à un potentiel plus négatif.

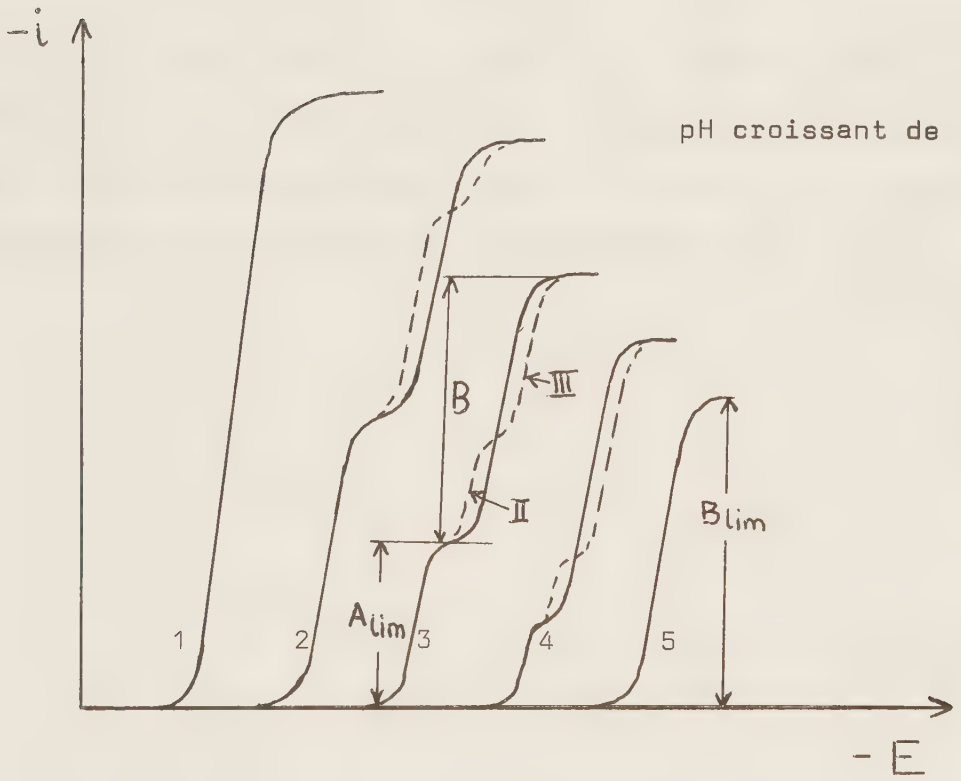
$E^{B}_{\frac{1}{2}}$ est pratiquement indépendant du pH et de C_o

$E^{A}_{\frac{1}{2}}$ devient plus positif quand C_o croît. La valeur du courant correspondant à la saturation de A est une fonction linéaire de la concentration en H^+ : $A_{lim} = K.(H^+)$

Le courant $(A_{lim} + B)$ est inférieur à celui observé pour la vague unique à pH 5,5 et tend vers une limite correspondant à un processus monoélectronique quand le pH augmente, limite atteinte pour la valeur de pH où A disparaît.

Si l'on reprend les notations utilisées en milieu non tamponné, la vague A est l'analogue de I. Quand le pH croît, le pouvoir tampon ne se manifeste plus que dans la couche voisine de l'électrode où les protons sont consommés. La hauteur de A est limitée par la vitesse avec laquelle diffusent les donneurs de protons depuis le sein de la solution ; la voltampérométrie cyclique confirme ce résultat. Ce caractère cinétique est également mis en évidence en étudiant la variation de A_{lim} avec la pression du mercure.

La vague B est la somme des vagues II et III, mais leurs $E_{\frac{1}{2}}$ sont ici très voisins, ce qui explique qu'elles ne soient pas séparées. L'évolution des courbes i-E en milieu non tamponné permet cependant de justifier l'allure des courbes obtenues dans ce cas.



La fraction II de B décroît en même temps que A_{lim} quand le pH croît. Ces deux vagues sont donc liées entre elles. Elles correspondent à la réduction de la même espèce en deux étapes successives.

Pendant ce temps, la partie III de B augmente de hauteur et devient B_{lim} quand A a disparu. Sa hauteur est alors celle d'une vague monoélectronique comme en milieu tamponné basique.

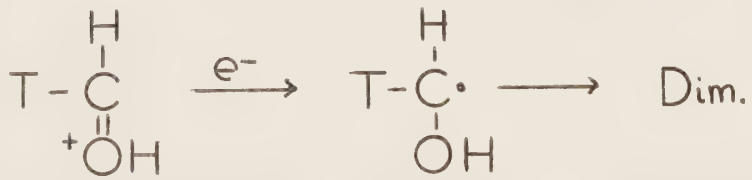
En résumé, les résultats sont comparables à ceux observés en milieu non tamponné, mais pour des pH de solution plus élevés.

La vague A correspond à la réduction du C=O protoné plus facilement réductible que le carbonyle lui-même. Quand la possibilité de protonation n'est plus suffisante, apparaît B qui correspond à la réduction à des potentiels très voisins, à la fois de la forme non protonée en radical anion $TC^{\bullet}HO^{-}$ et du radical $T\dot{C}HOH$ formé sur A.

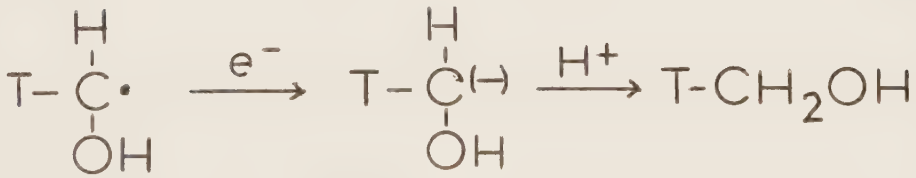
IV Comparaison des courants limites en milieu non tamponné et en milieu de faible pouvoir tampon : rôle de la protonation

Les résultats précédents nous permettent d'attribuer les vagues observées aux différentes étapes de la réduction, ces vagues étant plus ou moins bien séparées selon le pouvoir tampon.

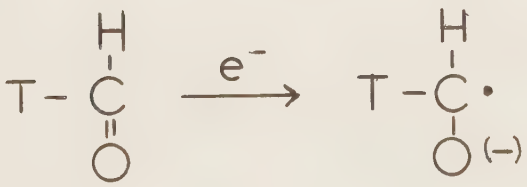
Vague I



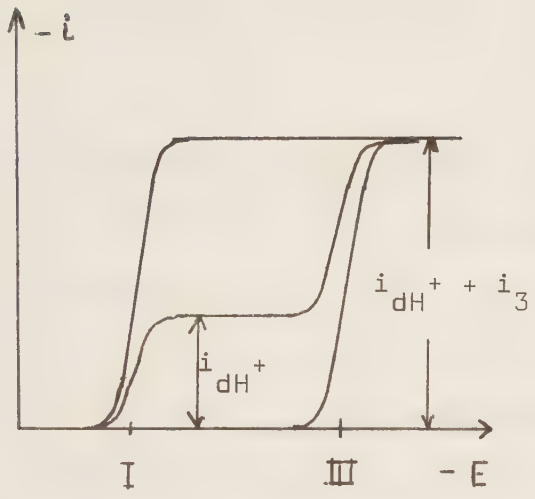
Vague II



Vague III



RUETSCHI et TRUMPLER (28) ont établi qu'en milieu non tamponné :



la relation existant entre la hauteur de la vague limitée par les H^+ (ici I) et celle de la vague limitée par la diffusion de la forme électroactive on pouvait écrire : (voir figure ci-contre) dans le cas où $Ox + ne + nH^+ \rightleftharpoons H_n$ Red avec

$$i_{dH^+} + i_3 = i_{d\ Ox}$$

$$\frac{i_{dH^+}}{i_{dH^+} + i_3} = \frac{D_H^{\frac{1}{2}} [H^+]}{n D_{Ox}^{\frac{1}{2}} [Ox]}$$

D_H et D_{ox} représentant les coefficients de diffusion des espèces H^+ et Ox

Considérons le pH pour lequel $i_{d_{H^+}} = i_3$

$$pH = \log \frac{D_H^{\frac{1}{2}}}{n D_{ox}^{\frac{1}{2}} [Ox]} + \log 2$$

De même en milieu insuffisamment tamponné par un couple acide-base AH/A^- de concentration analytique $C = (AH) + (A^-)$ et de constante de dissociation $K_a = \frac{(H^+)(A)}{(AH)}$

on peut écrire, en considérant qu'arrivent par diffusion, en plus des H^+ libres, des H^+ provenant du tampon :

$$i = k\, D_H^{\frac{1}{2}} \left[(H) - (H)_o \right] + k\, D_{AH}^{\frac{1}{2}} \left[(AH) - (AH)_o \right] + k\, D_{OH}^{\frac{1}{2}} \left[(OH)_o - (OH) \right]$$

k représentant les termes constants de l'équation d'ILKOVICK $k = 607\ m^{2/3}\ t^{1/6}$, les autres expressions ayant leur signification habituelle.

Si on peut supposer négligeable le rôle de donneur de protons de l'eau, le courant limite dû à l'espèce protonée devient :

$$i_{dH^+} = k\, D_H^{\frac{1}{2}} (H^+) + k\, D_{AH}^{\frac{1}{2}} (AH)$$

$$= k\, D_H^{\frac{1}{2}} (H^+) + k\, D_{AH}^{\frac{1}{2}}\ c.\ \frac{H^+}{Ka}$$

H^+ étant faible devant K_a et le produit $K_a . D_{H^+}^{\frac{1}{2}}$ faible devant $c. D_{AH^+}^{\frac{1}{2}}$ il vient :

$$\frac{i_{dH^+}}{i_{dH^+} + i_3} = (H^+) \frac{C\ D_{AH}^{\frac{1}{2}}}{K_a\ D_{ox}^{\frac{1}{2}} (Ox)}$$

d'où le pH pour lequel $i_{d_{H^+}} = i_3$

$$pH = \log \frac{D_{AH}^{\frac{1}{2}}}{n\, D_{ox}^{\frac{1}{2}} (Ox)} \cdot \frac{C}{K_a} + \log 2$$

Il est alors intéressant de comparer les pH où apparaît ce phénomène en fonction du tampon utilisé.

$$\text{pH mal tamponné} - \text{pH non tamponné} = \Delta\,\text{pH} = \log \frac{D_{AH}^{\frac{1}{2}}}{D_H^{\frac{1}{2}}} \frac{C}{Ka}$$

le tampon intervient par le terme $\dfrac{D_{AH}^{\frac{1}{2}}}{K_a}$

Si nous effectuons ce calcul dans le cas du tampon acétique utilisé (C = 0,2 M) et en prenant pour les coefficients de diffusion les valeurs données par RUETSCHI et TRUMPLER

$$D_H = 8{,}3\ 10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$$

$$D_{AH} = 3{,}6\ 10^{-6}\ cm^2\ s^{-1}$$

on obtient Δ pH = 3,4

Nous trouvons expérimentalement 3,2 unités pH, ce qui constitue une assez bonne vérification de la relation.

En ce qui concerne la vague II, il est logique de penser que son comportement sera analogue à celui de I en milieu mal tamponné, puisque II correspond à la réduction ultérieure du produit formé sur I.

La décroissance de la vague unique en milieu alcalin se produit effectivement à des pH différents suivant la nature du tampon utilisé et commence dès que la concentration en donneurs de protons devient équivalente à celle de TCHO pour atteindre en milieu alcalin la hauteur correspondant à la vague B.

Cette étude, complètant un certain nombre de travaux entrepris au Laboratoire, nous a permis de mettre en évidence l'influence du tampon, en particulier par son "pouvoir tampon" sur le comportement polarographique du Thiophène-2 carbaldéhyde et vraisemblablement des composés monocarbonylés aromatiques en général.

L'influence de ce "pouvoir tampon" a été soulignée en ce qui concerne la protonation du carbonyle préalable à sa réduction à la microélectrode, allant jusqu'à empêcher sa réduction ultérieure en alcool.

D E U X I E M E P A R T I E

POLAROGRAPHIE ET REDUCTION ELECTROCHIMIQUE

DU THIOPHENE-2,5 DICARBALDEHYDE SUR ELECTRODE DE

MERCURE EN MILIEU AQUEUX TAMPONNE

I Préliminaires

Certains auteurs (29) envisagent l'existence en solution aqueuse de fonctions C=O hydratées, ce phénomène étant favorisé, dans le cas des carbonyles aromatiques benzèniques ou hétérocycliques par la présence sur le cycle de substituants attracteurs, en particulier $-NO_2$ (30), ou par la basicité du cycle(31 - 32).

Le cycle thiophènique est un cycle "neutre", mais si l'on considère un des groupements -CHO comme substituant, alors que l'autre est le groupe réactif, son effet attracteur est, bien que plus faible, comparable à celui de $-NO_2$, et il serait pensable que des phénomènes d'hydratation puissent exister en solution.

Des phénomènes analogues d'acétalisation ou d'hémiacétalisation pourraient également intervenir en milieu hydroalcoolique.

Afin d'éclaircir ce point, nous avons étudié les spectres U.V. du TDA dans les conditions suivantes :

1 - TDA 5.10^{-5} M dans H_2O

2 - TDA 5.10^{-5} M dans les conditions de l'étude polarographique.

3 - TDA 5.10^{-5} M dans EtOH absolu

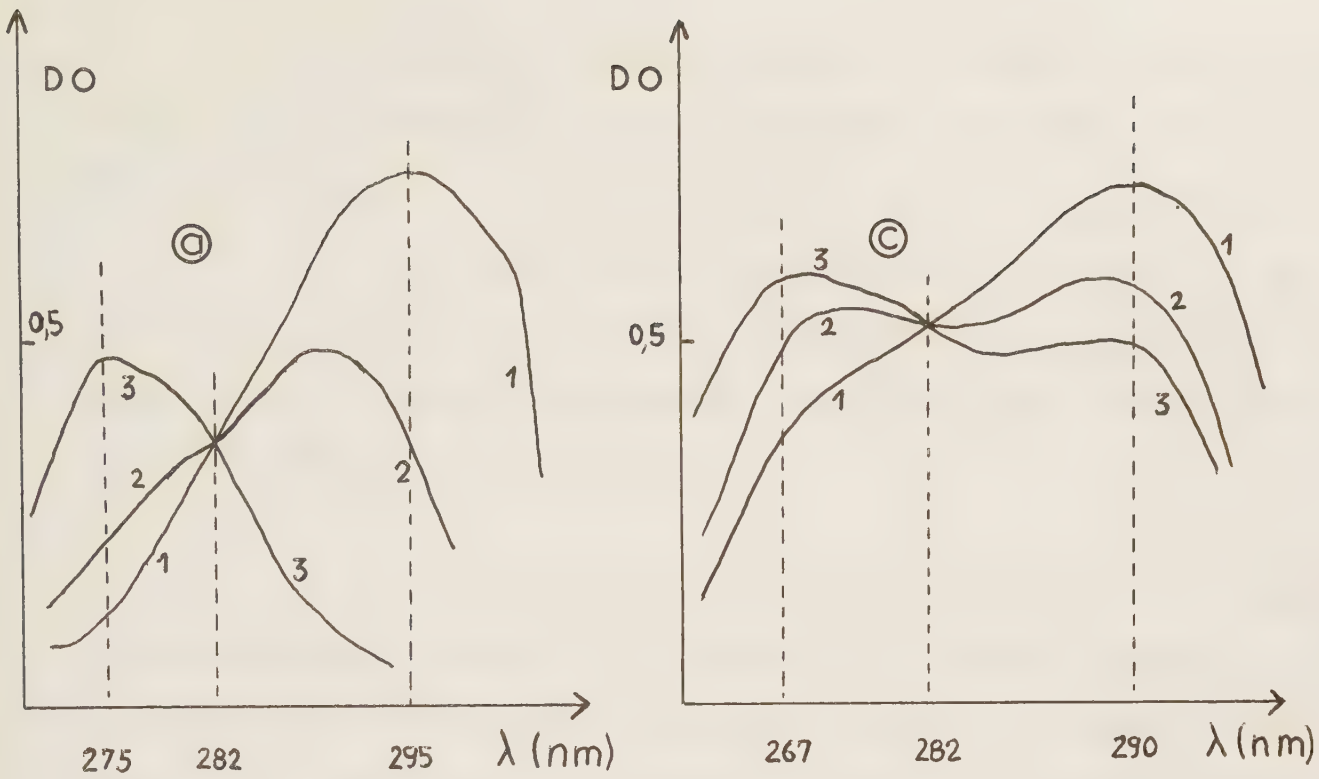


Figure 10-1

a) TDA 5.10^{-5} dans H_2O

1 t = 0

2 t = 24 h

3 t = 4 jours

b) TDA 5.10^{-5} ($NaClO_4$ M - pH 0 à 10)

t = 0 à t = 4 jours

voir courbe a-1

c) TDA 5.10^{-5} (EtOH absolu)

1 t = 0

2 t = 2 h

3 t = 24 h

En solution aqueuse tamponnée, on ne constate aucune modification du spectre du TDA par vieillissement de la volution (λ max : 295 nm).

Il en est de même pour les spectres correspondant à des solutions conservées plus concentrées (5.10^{-3}M) et qui, immédiatement après dilution, redonnent des spectres identiques à ceux des solutions de TDA 5.10^{-5} M en milieu tamponné.

Le spectre d'une solution aqueuse diluée (5.10^{-5}M) tracé instantanément est identique aux précédents. Il apparaît cependant bientôt une modification dans l'allure du spectre. La longueur d'onde du maximum d'absorption se déplace avec le temps pour se stabiliser au bout de 4 jours à λ_{max} = 275 nm.

La présence d'un point d'absorption constante à 282 nm montre l'existence de deux formes que l'on peut penser être le TDA d'une part, et le monohydrate $(OH)_2$ = CH - T - CHO d'autre part.

Si l'on admet (fig.10-2) que le spectre I représente la forme libre pure et le spectre II la forme hydratée pure, il est possible de décomposer tous les spectres intermédiaires en deux spectres correspondant chacun à l'une des deux formes.

Il en est de même en milieu alcoolique où les deux spectres sont mieux résolus, la deuxième forme pouvant être attribuée

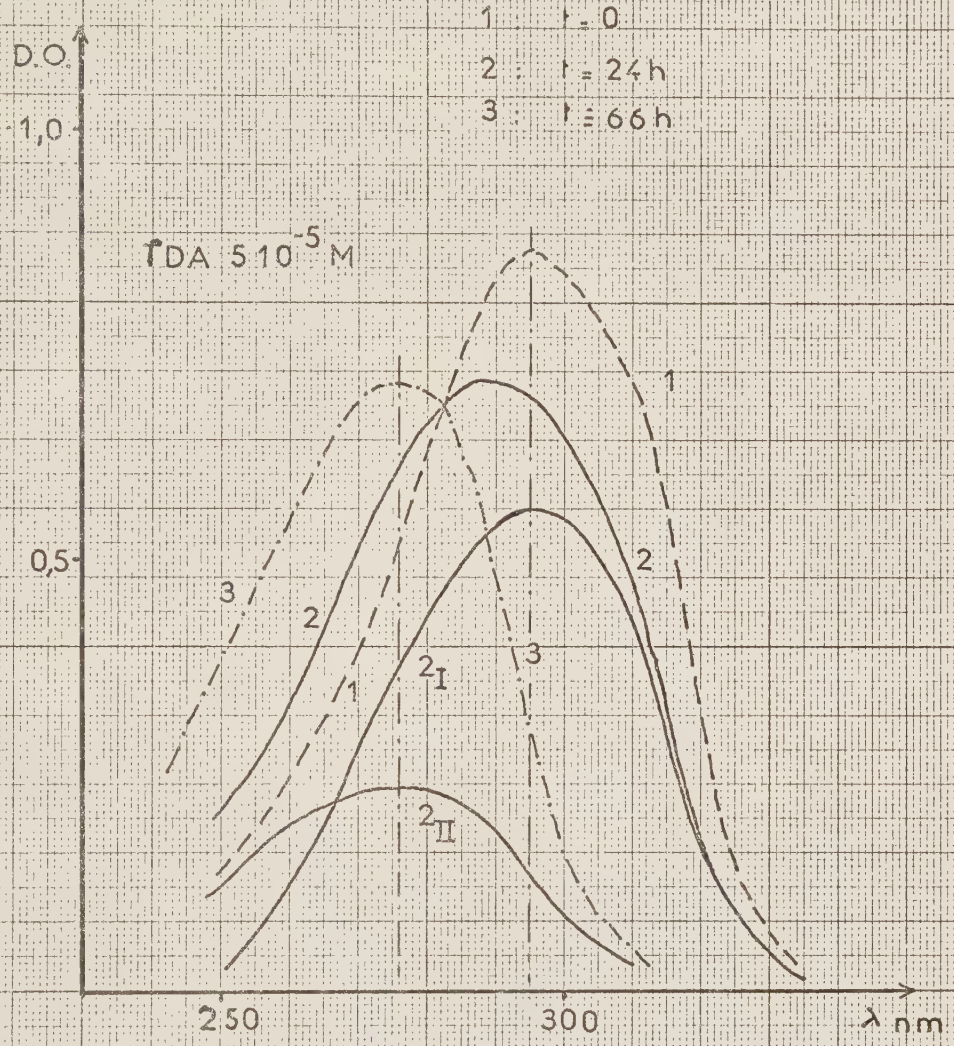


Fig.10-2 Evolution des spectres U.V. du TDA dans l'eau

LES PAPIERS CANSON France

à l'hémiacétal $EtO \diagdown CH - T - CHO$, car son spectre est différent de
$OH \diagup$

celui de la forme acétalisée $EtO \diagdown CH - T - CHO$ (31)
$EtO \diagup$

L'invariance des spectres de TDA en solutions tamponnées diluées, et par conséquent la non hydratation du TDA peut s'expliquer par la formation d'associations avec le tampon ne permettant pas l'attaque des molécules d'eau.

Les solutions préparées pour l'étude électrochimique du TDA contiennent celui-ci à des concentrations variant entre 10^{-3} et 10^{-4} moles par litre en présence de tampons et d'électrolyte support .

Aucune variation des polarogrammes en fonction du temps n'a été constatée.

Enfin, les essais tentés pour mettre en évidence une éventuelle hydratation des solutions de TDA dans D_2O au moyen de la R.M.N. n'ont montré, à concentration aussi faible que possible pour cette méthode, aucune modification des spectres, alors qu'une variation nette est observée pour des dérivés analogues de la pyridine (34).

Nous pouvons donc conclure que le TDA n'est pratiquement pas hydraté en solution aqueuse tamponnée et aux concentrations utilisées lors de son étude électrochimique.

II Généralités sur le comportement polarographique du TDA

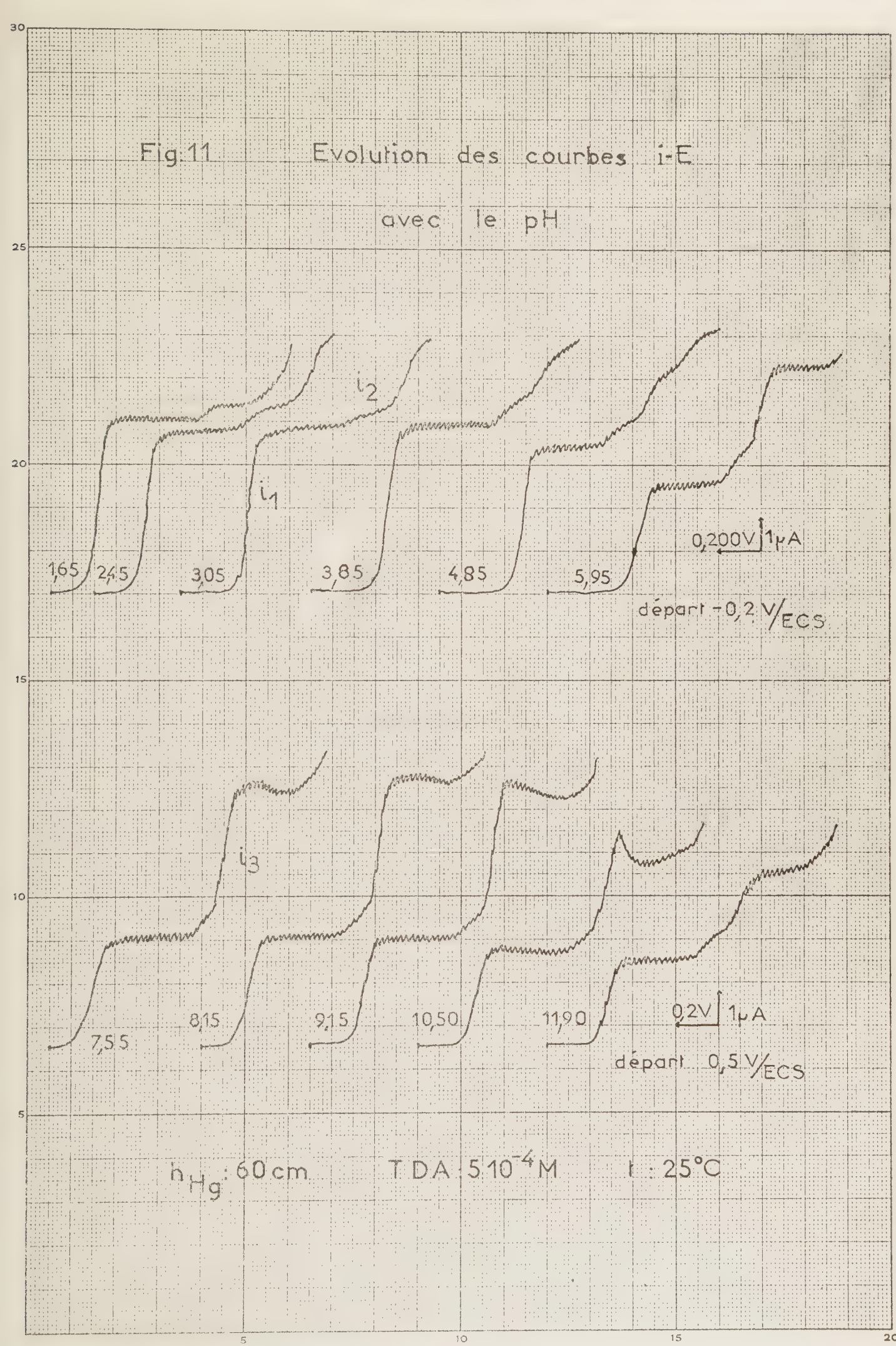
II-1 Influence du pH sur l'allure des vagues

Trois vagues, i_1 , i_2 , i_3 , sont observées dans la gamme de pH étudiée (fig. 11). La vague i_1 est présente quel que soit le pH ; elle est suivie de i_2 en milieu acide et de i_3 en milieu de pH supérieur à 5.

La hauteur relative de ces vagues dépend fortement du pH, et leur forme de la hauteur de chute du mercure, ainsi que du temps de chute et de la concentration en substance électroactive.

La vague i_1 apparaît à un potentiel relativement très positif par rapport au potentiel de réduction du Thiophène-2 carbaldéhyde substitué en -5 par un substituant "neutre". Sa hauteur est constante pour tout pH compris entre 1 et 4 ; elle décroît légèrement en milieu très acide et encore plus nettement en milieu de faible acidité.

En milieu de pH supérieur à 10, elle est encore plus faible, le produit devant subir une réaction chimique dûe au milieu basique ; la solution jaunit immédiatement, et la hauteur de la vague diminue rapidement avec le temps. L'étude excluera ce milieu.



LES PAPIERS CANSON France

La vague i_2 apparaît en milieu très acide et sa hauteur croît quand le pH diminue. Elle est cependant très difficile à bien définir car elle est très proche du mur de réduction du solvant. On remarque également une vague analogue pour des pH compris entre 2 et 4. Sa hauteur est très faible et l'on peut parfois la résoudre en deux vagues i_2^1 et i_2^2.

A pH supérieur à 5,5 apparaît une vague i_3 dont la hauteur est, à faible pression de mercure, voisine de celle de i_1 en milieu acide. Pour des hauteurs de chute supérieures, i_3 est précédée ou suivie de vagues prenant l'allure soit de prévagues d'adsorption, soit de maxima de deuxième espèce au voisinage du potentiel de désorption du TDA.

II-2 Courbes électrocapillaires - courbes i-t

Les courbes électrocapillaires (fig. 12) obtenues en mesurant la tension interfaciale mercure-solution ou, ce qui revient qualitativement au même, le temps de chute des gouttes en fonction du potentiel appliqué à l'électrode mettent en évidence les phénomènes suivants :

En milieu acide fort, seule est notable l'adsorption importante du produit formé sur la première vague.

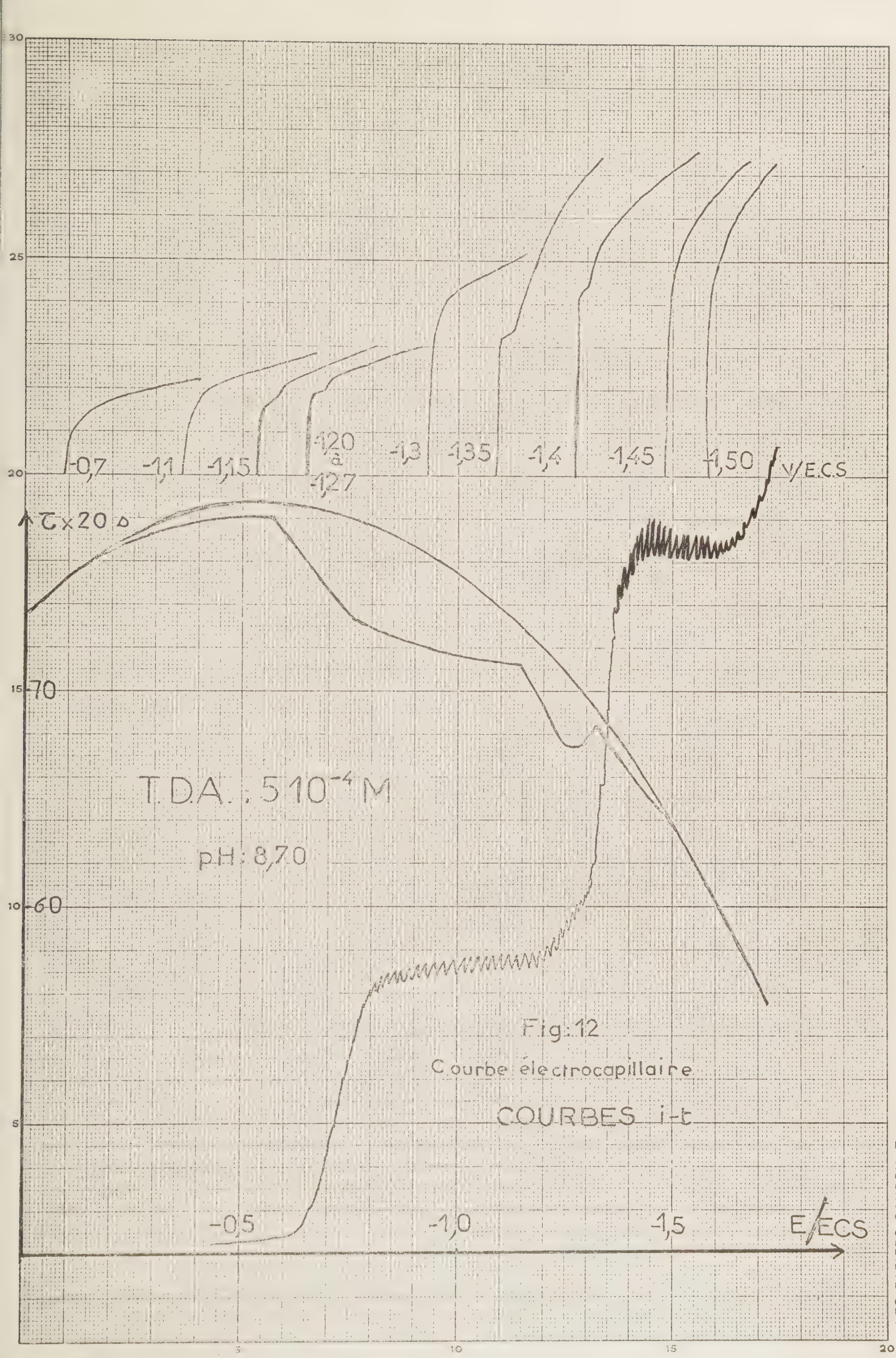


Fig. 12

Courbe électrocapillaire

COURBES i-t

LES PAPIERS CANSON France

Dès qu'en milieu moins acide apparaît la vague i_3 , on constate aux potentiels correspondant à la prévague de i_3 une brusque chute de la tension interfaciale et le potentiel de désorption correspond au début du palier de la vague i_3 .

Les courbes i-t obtenues par enregistrement oscillographique du courant au cours de la vie d'une goutte confirment ces faits. Leur allure aux potentiels correspondant au pied de i_3 indique des phénomènes marqués d'adsorption, alors que sur le palier de cette vague, elles prennent un caractère cinétique important probablement mêlé d'adsorption et dû à la proximité de la réduction du support.

L'addition de 30 % de T.H.F. à la solution n'affecte pas la vague i_1 , diminue la prévague et supprime le maximum sur i_3 (de même que la présence de gélatine).

Nous pouvons donc déjà voir que :

- des phénomènes d'adsorption, dûs vraisemblablement à l'absence de solvant organique seront à considérer.
- des réactions chimiques postérieures au premier processus électronique sont à prévoir (caractère cinétique de i_2).
- ces réactions chimiques secondaires sont fortement influencées par le pH.

III Etude de la première vague (i_1)

III-1 Potentiel de demi-vague

III-1-1 Variation avec le pH

Le potentiel de demi-vague $E^1_{\frac{1}{2}}$ dépend du pH et varie avec lui à raison de 60 mV par unité de pH jusqu'à pH 4,5.

Pour des pH supérieurs, et jusqu'à pH 10, le potentiel de demi-vague varie de 30 mV par unité de pH. Un petit nombre de mesures dû à l'instabilité du produit pour des valeurs de pH supérieures à 10, semble montrer que $E^1_{\frac{1}{2}}$ devient alors indépendant du pH.

Remarque : Il est relativement difficile de déterminer $E^1_{\frac{1}{2}}$ pour des valeurs de pH supérieures à 7. On constate une scission de i_1 en deux vagues dont la somme des hauteurs reste constante. Ce phénomène n'apparaît nettement qu'en temps de chute contrôlé rapide (et encore mieux sur la dérivée de la courbe ainsi obtenue).

Nous avons donc pris pour $E_{\frac{1}{2}}$ le potentiel de demi-vague déterminé sur la vague globale en polarographie classique.

Le produit qui se réduit au potentiel de la première vague accepte donc des protons dans pratiquement tout le domaine étudié.

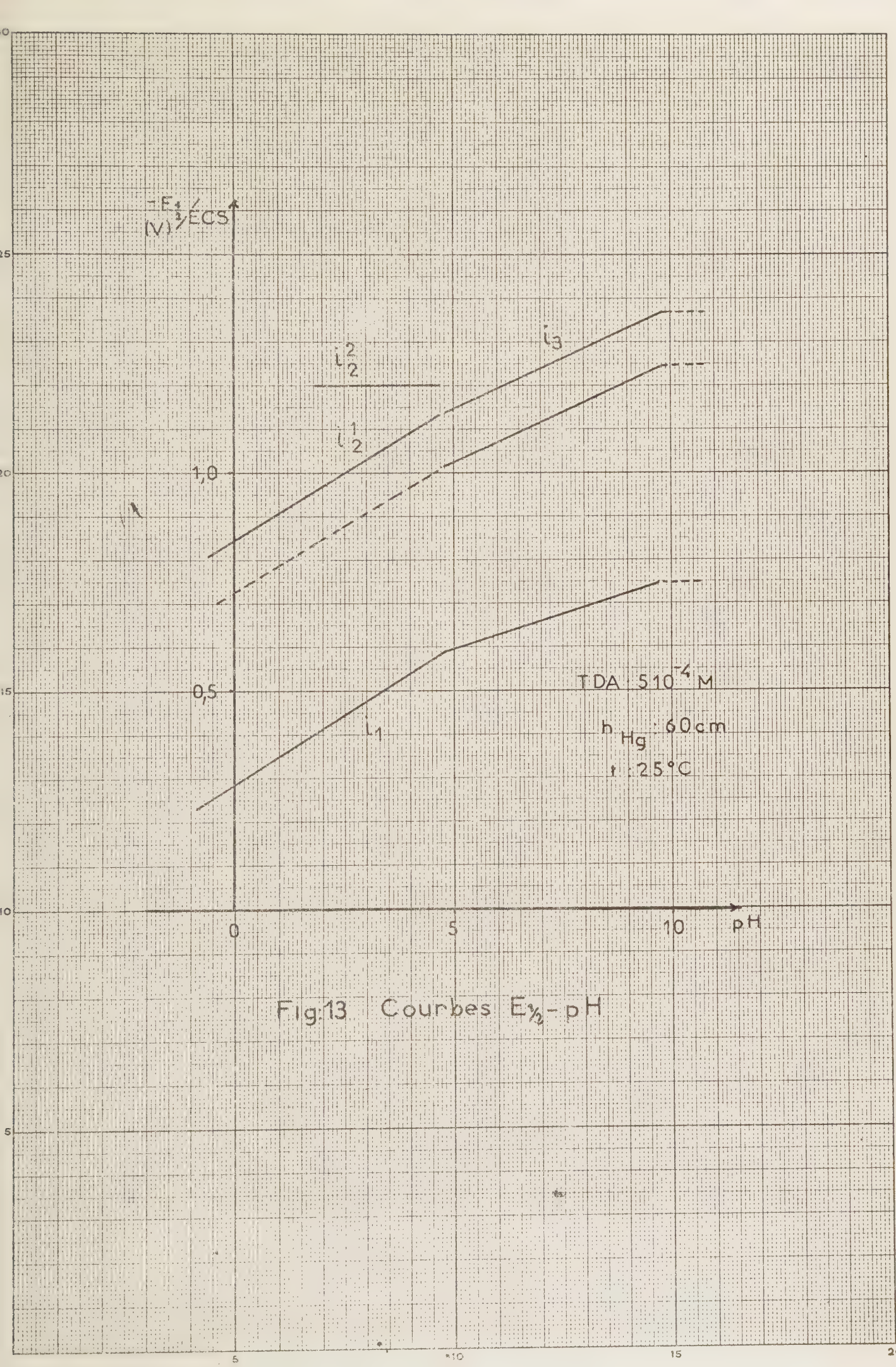


Fig. 13 Courbes $E_{\frac{1}{2}}$ - pH

LES PAPIERS CANSON France

Le rapport z/n, nombre de protons acceptés au nombre d'électrons consommés, si le système est rapide, varie avec le pH. Pour des pH inférieurs à 4,5 une variation de 60 mV par unité de pH donne z/n = 1. Pour des pH supérieurs à 5, il convient de déterminer le nombre d'électrons mis en jeu avant de conclure.

III-1-2 Variation avec la concentration

Nous avons fait varier à pH constant la concentration en TDA de $2,5.10^{-4}$ à $2,0.10^{-3}$ moles l^{-1} .

Le potentiel de demi-vague de i_1 se déplace linéairement avec la concentration vers les potentiels négatifs. Les pentes des droites ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

pH	pente (mV/décade)
1,65	13
3,05	28
3,95	24
5,30	17
5,90	13
7,55	12
8,20	12
9,50	12

On note donc un brusque changement de la pente de la droite $E_{\frac{1}{2}} = f(c_o)$ pour des pH supérieurs à 5, c'est à dire dès que la hauteur de i_1 devient plus faible.

L'observation de telles variations laisse envisager l'existence de réactions chimiques ultérieures, par exemple dimérisation radicalaire (19,3 mV/décade) ou dimérisation ionique (14,6 mV/décade). Dans le cas d'une dimérisation mixte ion-radical on note (35) une variation de 29 mV/décade, de même que pour un mécanisme ECE.

III-1-3 Autres facteurs pouvant influencer $E_{\frac{1}{2}}$

Le potentiel de demi-vague $E^1_{\frac{1}{2}}$ ne semble pas influencé, à la précision des mesures près, par la hauteur de chute du mercure, celle-ci variant de 30 à 80 cm. Ce critère est cependant difficile à exploiter, car le domaine de variation n'atteint pas un ordre de grandeur.

L'influence du temps de chute des gouttes est plus marquée. La polarographie avec temps de chute forcé ($0,1 < \tau < 1$s) met en évidence des vagues non résolues dans les conditions normales. Pour des solutions de pH très acide (< 0), on remarque un début de scission de i_1 en deux parties de hauteurs sensiblement égales ; ce phénomène se retrouve pour pH $\geqslant 6,5$ et les $E_{\frac{1}{2}}$ des deux vagues sont alors séparés de 80 à 100 mV selon le pH. Ce fait mis à part la variation du temps de chute n'affecte pas de façon sensible les valeurs de $E_{\frac{1}{2}}$.

Il en est de même pour la température, on observe une variation de -0,5 mV/°C.

Le changement d'électrolyte support et la variation de la force ionique n'influent de façon significative ni sur la forme des vagues, ni sur les valeurs de $E_{\frac{1}{2}}$.

III-2 Etude du courant limite de i_1

III-2-1 Influence du pH

Le courant limite de la première vague est fortement influencé par le pH du milieu. Pour une concentration en TDA de 5.10^{-4} moles l^{-1} la valeur maximale du courant est obtenue pour des pH compris entre 1 et 4. Pour des valeurs de pH supérieures, on observe une décroissance de i^1_{lim} avec le pH en forme de courbe de dissociation, de pK polarographique apparent 4,8 (valeur du pH pour laquelle $i = \frac{i^1_{max} + i^1_{min}}{2}$)

La valeur de i^1_{lim} reste ensuite constante (i^1_{min}) jusqu'à pH 10.

On pourrait penser que la hauteur de la première vague est limitée dans le domaine de pH 4-10 par la vitesse d'une réaction chimique antérieure à la réduction, par exemple une réaction de deshydratation (20). Or pour des valeurs de pH supérieures à 6, on ne constate

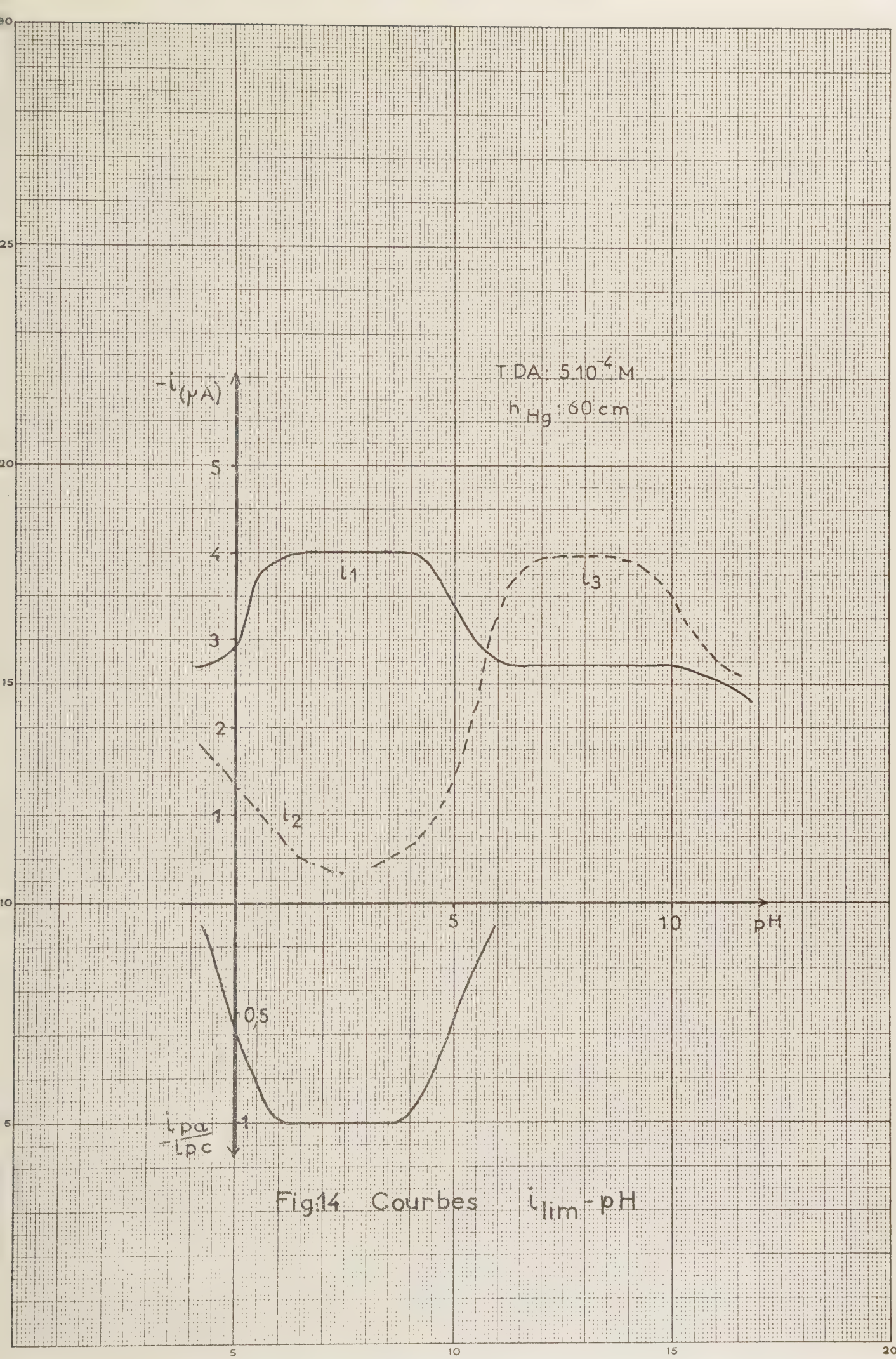


Fig.14 Courbes i_{lim} - pH

LES PAPIERS CANSON France

aucune variation des polarogrammes avec le temps, et nous l'avons vu, il en est de même des spectres UV en milieu tamponné, Nous pensons pouvoir écarter cette hypothèse.

Il s'agit donc plutôt d'une modification du mécanisme de réduction proprement dit, ce qui est confirmé par une variation de la pente de la droite $E_{\frac{1}{2}}$ en fonction du pH à partir de pH 4,8. La réduction porte maintenant sur une espèce moins protonnée.

A la décroissance de i_1 correspond l'apparition de la vague i_3, de même que la diminution puis la disparition du pic anodique observé en voltampérométrie cyclique. La réduction de l'espèce produisant la première vague devient totalement irréversible.

III-2-2 Influence de la concentration

Le courant limite de i_1 est proportionnel à la concentration en TDA dans tout le domaine étudié. (figure 15)

Cette proportionnalité est très bien vérifiée en milieu acide, un peu moins bien aux fortes concentrations ($> 10^{-3}$) pour des pH supérieurs à 7, vraisemblablement à cause de l'adsorption du produit réduit.

Les valeurs des coefficients de diffusion de produits de structure voisine tels que le téréphtalaldéhyde ou le paradiacétyl benzène sont très voisins de celui des ions Cd^{2+} dans les mêmes conditions (20).

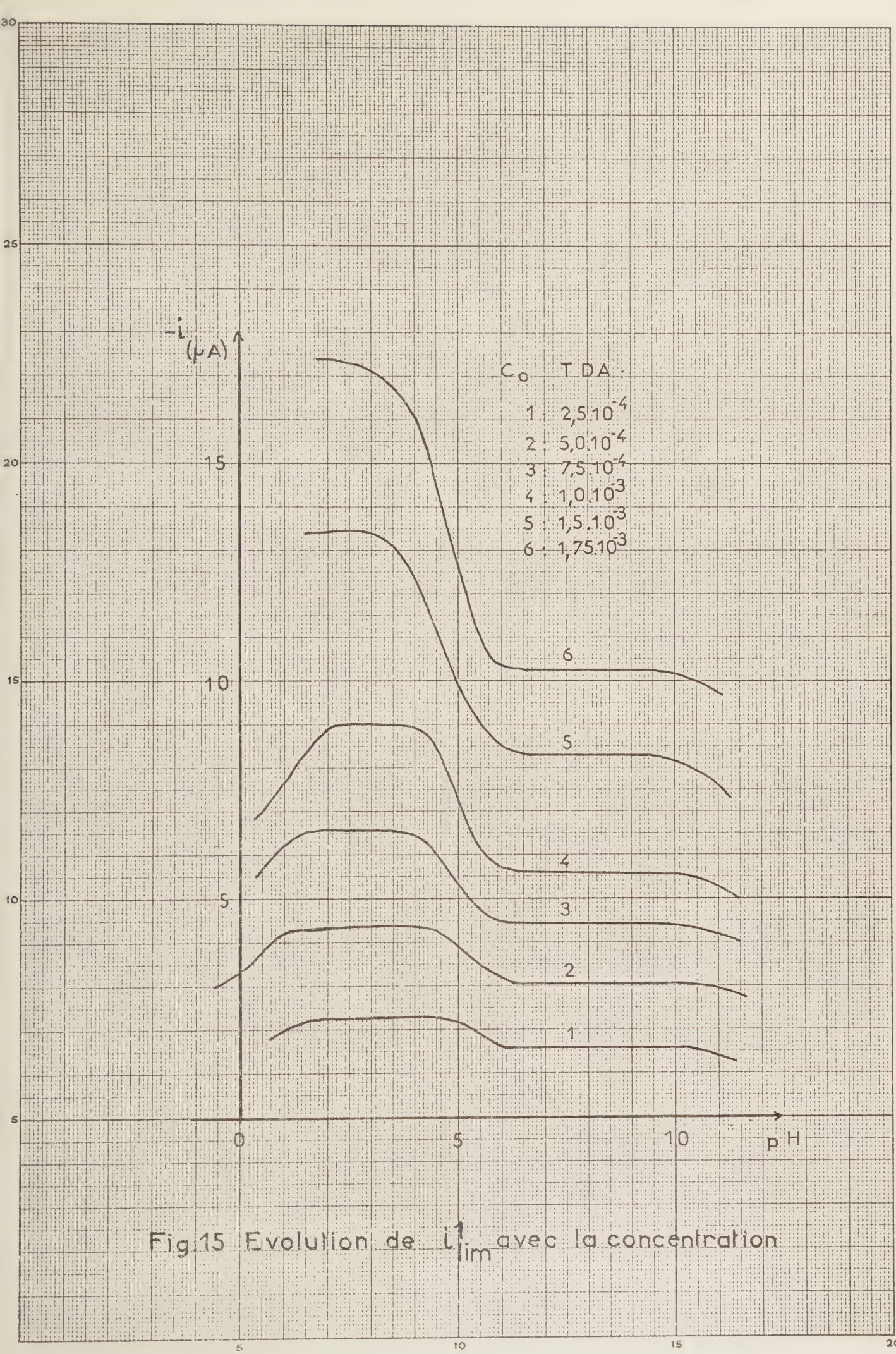


Fig.15 Evolution de i_{lim}^{1} avec la concentration

LES PAPIERS CANSON France

L'extrapolation à concentration en éthanol nulle donne pour le téréphtalaldéhyde $D = 6.10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$.

En prenant cette valeur pour coefficient de diffusion de TDA (forme et taille de molécule voisines) l'application de l'équation d'ILKOVIC simplifiée

$$i_d = 607\ n\ D^{\frac{1}{2}}\ m^{2/3}\ t^{1/6}\ C$$

conduit à $n = 2,0$ à pH 2,5, les caractéristiques du capillaire étant

$$m^{2/3}.\ t^{1/6} = 2,9\ (mg.s^{-1})^{2/3}\ .\ (s)^{1/6}$$

Remarque : Considérant n = 2 et appliquant l'équation d'ILKOVIC au TDA en milieu 20% d'éthanol, on obtient $D = 4.10^{-6} cm^2.s^{-1}$ valeur citée pour Cd^{2+} et pour le paradiacétylbenzène dans ce même milieu, ce qui confirme la valeur admise pour le coefficient de diffusion de TDA.

La variation de i_{lim} avec c_o est plus faible en milieu neutre. A pH 7 on mesure $\Delta i / \Delta c_o = 5,7\ \mu A$/millimole/l contre 9,0 μA/millimole/l à pH 2,5.

L'application de l'équation d'ILKOVIC conduirait alors à une valeur de n non entière, mais beaucoup plus proche de 1.

III-2-3 Influence de la température

En milieu acide, (pH compris entre 1 et 5) on observe une variation de i_{lim}^{1} avec la température de 1,26 % par degré. Cette valeur est voisine de la valeur théorique obtenue en différentiant l'équation d'ILKOVIC (1,6 % par degré entre 20 et 50°C).

Une étude analogue faite en milieu de pH > 6 confirme ces résultats. Si la hauteur de i_1 était limitée par une réaction de deshydratation, il faudrait s'attendre à un coefficient de température nettement supérieur.

III-2-4 Influence de la hauteur de chute du mercure

Pour tout pH compris entre 0 et 10, le courant limite de la première vague est proportionnel à la hauteur de chute corrigée du mercure (figure 16).

La vague i_1 est donc une vague limitée par un phénomène de diffusion pratiquement pur sur tout le domaine de pH étudié, mis à part les phénomènes d'adsorption légère du TDA révélés par les courbes électrocapillaires. Il ne semble pas que cette vague présente jamais un caractère cinétique.

III-2-5 Influence du temps de chute

Le courant limite moyen de la première vague est fonction du temps de chute des gouttes. Ces résultats ont été obtenus en temps de chute forcé, la hauteur du réservoir de mercure étant fixée à $h = 60$ cm.

Pour toute la gamme de pH étudiée, on obtient une droite en portant log i en fonction de log τ. La pente de cette droite varie entre 1/5,6 et 1/6,2 selon le pH, et reste donc toujours voisine de la valeur théorique de 1/6 correspondant à un phénomène régi par la diffusion. (figure 17)

Entre pH 7 et 10, on observe (figure 18) pour des temps de chute inférieurs à 0,8 s une cassure de la première vague. Ce phénomène est particulièrement visible sur les courbes dérivées obtenues en temps de chute rapide, et ce, d'autant plus que τ est petit.

La hauteur de la deuxième partie de i_1 croît avec le pH aux dépens de la première. La deuxième partie de i_1 croît également quand τ diminue. On peut penser à la mise en évidence de la séparation de deux vagues correspondant à la réduction d'espèces différemment protonées, la vitesse de protonation décroissant quand le pH augmente, et devient vers pH 7 suffisamment faible devant la chute des gouttes pour empêcher que toutes les molécules soient protonées avant d'être réduites, d'où leur réduction à un potentiel plus négatif.

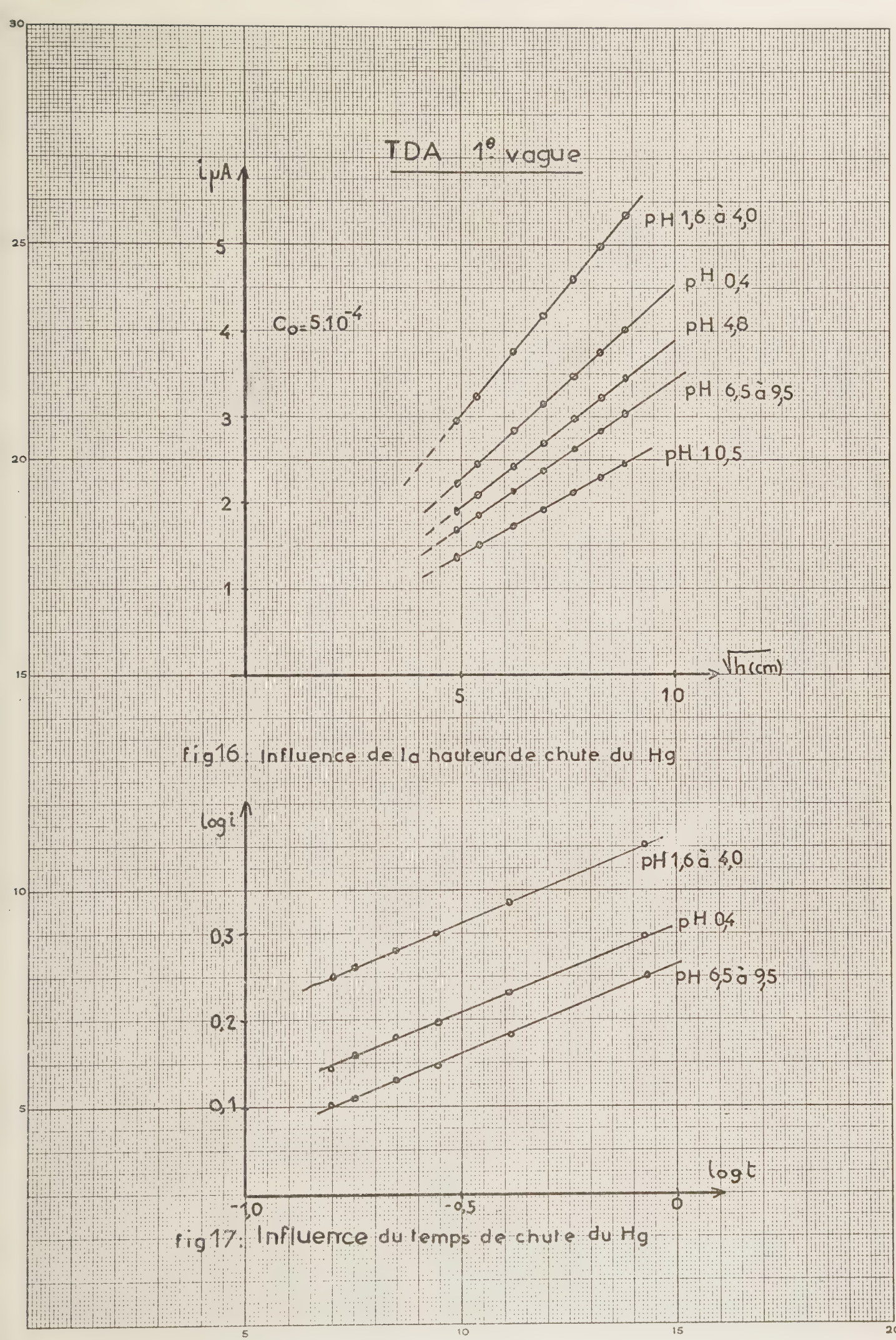


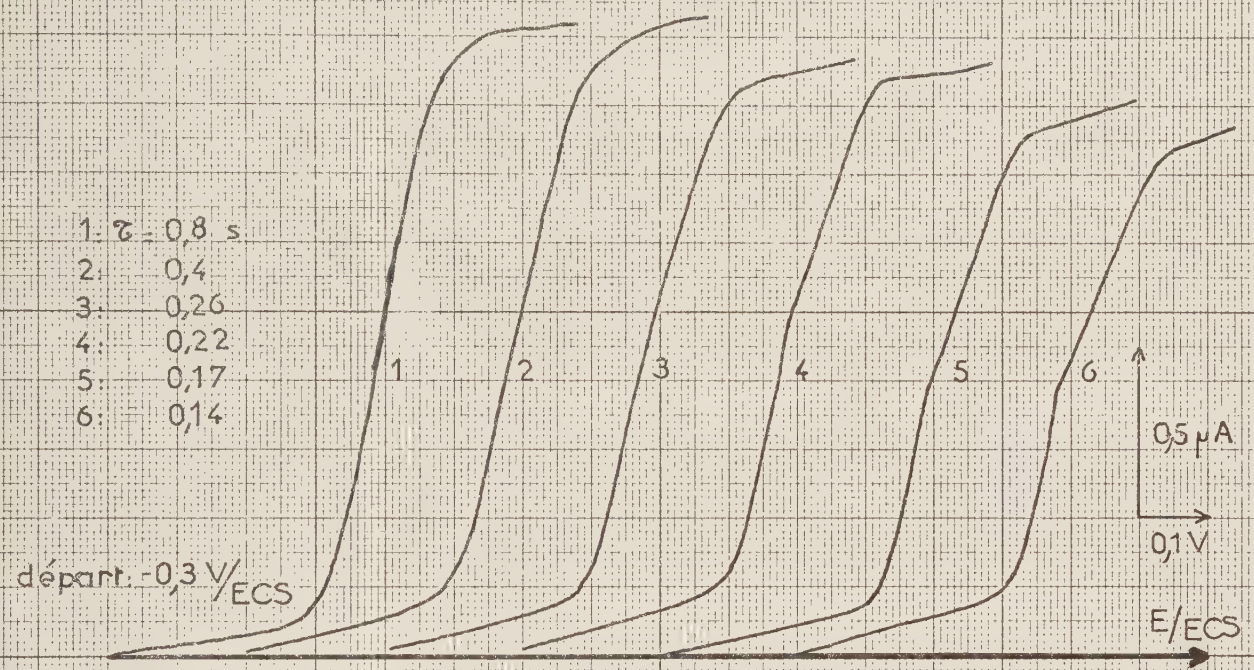
fig16 : Influence de la hauteur de chute du Hg

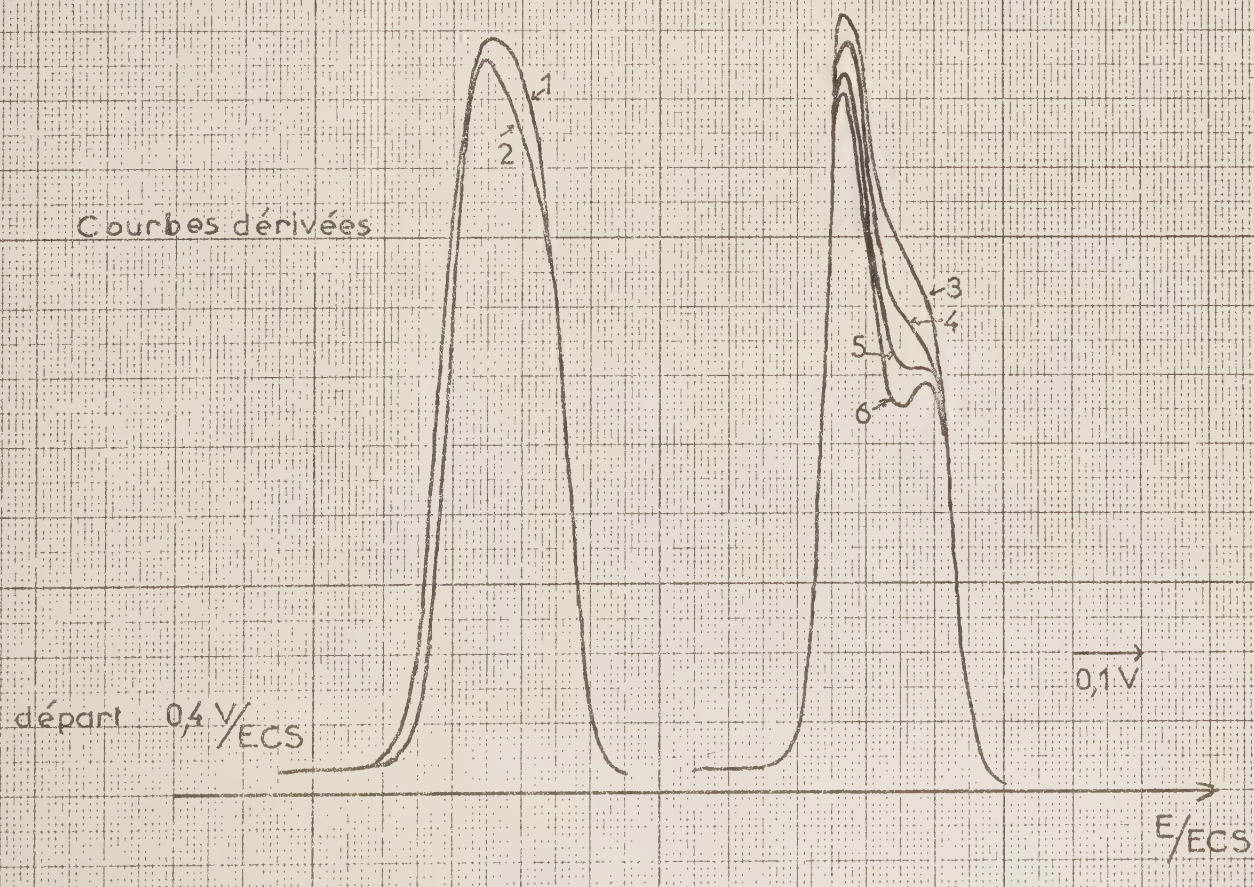
fig17 : Influence du temps de chute du Hg

LES PAPIERS CANSON France

Fig. 18 Temps de chute variable

TDA : $4{,}5\,10^{-4}$ M pH : 7,5





LES PAPIERS CANSON France

On peut également penser qu'il s'agit de la mise en évidence de deux réactions différentes de réduction se situant à des potentiels très voisins et en concurrence l'une avec l'autre.

III-3 Analyse logarithmique

Les observations déduites de l'étude en temps de chute contrôlé rapide sont confirmés par l'analyse logarithmique de i_1.

Les diagrammes obtenus en portant $\log i/i_d-i$ en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de mercure dépendent également du pH du milieu.

Pour des valeurs de pH correspondant aux hauteurs maximales de i_1 , c'est à dire entre pH 1 et 4 on obtient des droites de pente variable avec le pH.

Pour des valeurs de pH correspondant à des domaines où la hauteur de i_1 varie avec le pH, c'est à dire pour $pH < 0,7$ et $4 < pH < 6$, l'analyse logarithmique conduit à deux portions de droites de pentes différentes.

En milieu de pH compris entre 7 et 10, la figure se compose de deux portions de droites de pentes à peu près semblables, reliées entre elles par un segment de pente nettement supérieure.

Ce domaine de pH est celui pour lequel on observe une scission de la première vague en temps de chute contrôlé rapide.

Enfin, pour des pH supérieurs à 10 on retrouve une droite de pente 57 mV par unité de logarithme.

Ces résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

pH	pente (mV/u. de log)		n	
	1ère partie	2ème partie	1ère partie	2ème partie
0,0	55	30	1,10	2,0
0,90	37		1,60	
1,65	35		1,72	
2,45	35		1,72	
3,10	35		1,72	
3,95	58		1,03	
4,80	60	30	1,00	2,0
5,90	60	30	1,00	2,0
7,55	70	80	0,86	0,75
8,10	66	76	0,91	0,79
8,75	62	70	0,97	0,86
9,50	53	70	1,13	0,86
10,55	57		1,05	

Les résultats des coulométries seraient bien évidemment nécessaires pour conclure quant à la rapidité de la première vague.

Nous pouvons cependant, et pour le domaine de pH compris entre 1 et 3,5 où l'application de l'équation d'ILKOVIC nous a montré que i_1 était biélectronique, observer que dans ces conditions la rapidité de la vague n'est pas totale ; on a α = 0,86 si n = 2

Dans ce même domaine de pH, la valeur de coefficient de transfert diminue rapidement avec la concentration en substance électroactive. Pour des concentrations en TDA de 10^{-3} moles l^{-1} on commence à observer dès pH 3,1 (figure 19) une rupture dans la courbe d'analyse logarithmique. La deuxième partie devient de plus en plus irréversible au fur et à mesure que la concentration en TDA augmente, à moins que le mécanisme ne tende graduellement à devenir monoélectronique.

IIII-4 Coulométries

La détermination du nombre d'électrons consommés lors d'une réduction à un potentiel situé sur le palier de i_1 a été faite par coulométrie à potentiel contrôlé.

L'intégration de l'aire sous la courbe i = f (t), de même que la détermination de la quantité d'électricité au moyen d'unn intégrateur électromécanique conduisent à des valeurs de n non entières, dépendant à la fois du pH, de la concentration en TDA, et de paramètres

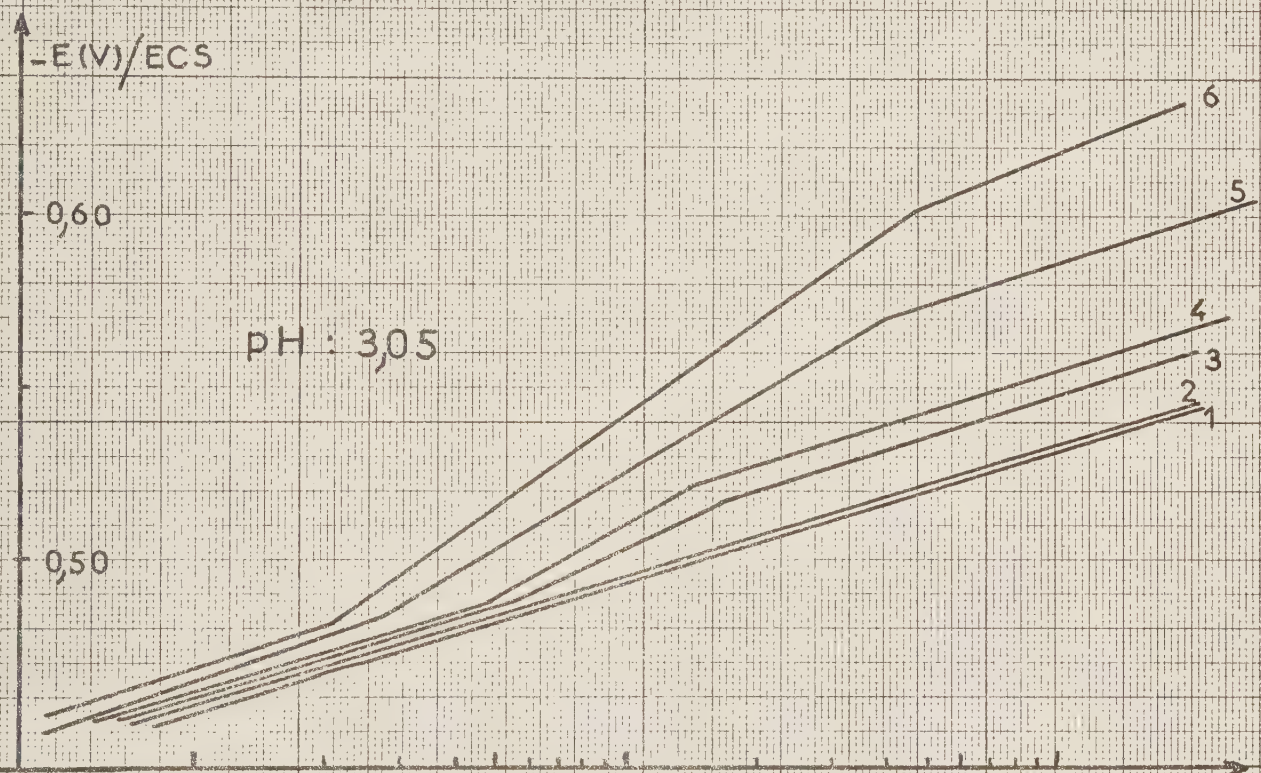


fig. 19 Analyse logarithmique

courbe 1 C_o : $2,5\ 10^{-4}$ moles l^{-1} — 4 10^{-3}

2 $5,0\ 10^{-4}$ — 5 $1,5\ 10^{-3}$

3 $7,5\ 10^{-4}$ — 6 $2,0\ 10^{-3}$

LES PAPIERS CANSON France

extérieurs tels que la vitesse d'agitation et la forme de la cellule.

Pour des valeurs de pH inférieures à 5 on obtient des valeurs de n comprises entre 1,4 et 1,6 et n tend vers 1 pour pH > 6.

La transformation logarithmique de la courbe précédente (log i = f (t)) est une droite dans le cas de systèmes simples, et la pente de cette droite permet d'atteindre n. Dans le cas présent, cette opération donne généralement deux portions de droites. La pente de la première partie correspond exactement à la consommation d'1 $\mathcal{F}$ par mole de TDA alors qu'en fin de réduction les valeurs obtenues se rapprochent de 2 $\mathcal{F}$ par mole.

pH	c_o	n app.	log i = f (t)	
			1° partie	2° partie
$HClO_4$ 2M	5.10^{-4}	1,45	1,02 (50%)	1,70 (50%)
1,65	5.10^{-4}	1,65	1,05 (60%)	1,85 (40%)
3,2	2.10^{-3}	1,13	1,05 (65%)	1,4 (35%)
4,9	4.10^{-4}	1,32	1,09 (75%)	2,1 (25%)
5,8	5.10^{-4}	1,20	1,15	
8,6	5.10^{-4}	1,12	1,10	

La concentration en substance électroactive joue un rôle important sur le nombre d'électrons apparemment consommé dans le mécanisme global de réduction, montrant que le produit issu de la réaction à

l'électrode doit subir une transformation chimique dont la cinétique est fonction de la concentration initiale en TDA. Plus celle-ci est élevée, plus la fraction de TDA qui se réduit avec consommation d'un seul électron est importante.

Ce fait, confirmé par l'évolution en fin de réduction vers un mécanisme biélectronique, peut être interprèté dans l'hypothèse d'une réaction de désactivation bimoléculaire du type dimérisation.

Il est également à noter que les valeurs les plus proches de 2 obtenues pour $n_{apparent}$ se situent dans des domaines de pH où la vague i_1 a sa hauteur maximale, estimée à 2 électrons à partir de l'équation d'ILKOVIC et de la comparaison avec T-CHO en milieu acide, dont on sait que la première vague est monoélectronique.

Pour des valeurs de pH $>$ 5, le mécanisme à 1 $\mathcal{F}$ existe pratiquement seul sur nappe de mercure, mais c'est également à partir de ces valeurs de pH, dans la même gamme de concentrations, que i_1 a sa hauteur la plus faible.

L'importance de l'agitation, ainsi que l'influence de la concentration sur le nombre de Faradays apparemment consommés vont dans le même sens. Si l'on admet que le processus à la microélectrode est biélectronique, mais que la capture des 2 électrons par molécule n'est pas absolument simultanée, il est possible, sous l'effet de l'agitation,

que des particules ayant capté le premier électron soient chassées de la couche de réaction vers le sein de la solution où elles subissent une réaction chimique inactivante par dimérisation favorisée par une augmentation de la concentration.

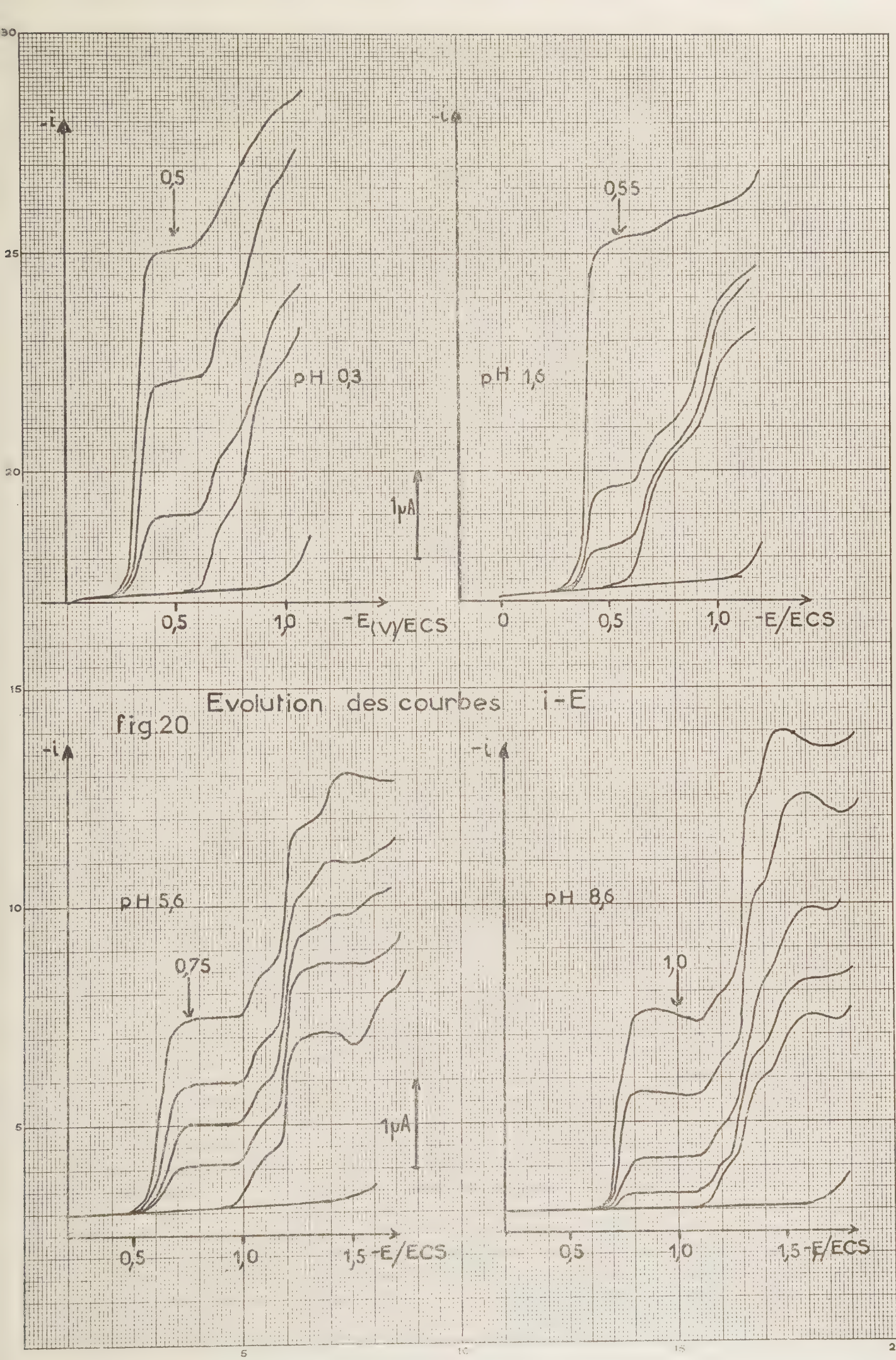
L'évolution des courbes i = f (E) au cours d'une réduction à un potentiel correspondant au palier de la première vague permet de mettre en évidence un autre phénomène (figure 20).

Pour des valeurs de pH inférieures à 5, on constate, lors de la réduction à un potentiel situé sur le palier de i_1 que la hauteur de celle-ci diminue, et qu'apparaît une vague de hauteur très faible avant réduction. Cette vague se scinde bientôt entre pH 2 et 4 en deux vagues situées aux potentiels de i_2^1 et i_2^2 .

En fin de réduction la somme des hauteurs de ces deux vagues est légèrement inférieure à celle de i_1 initiale.

Pour pH > 5 les vagues présentes en fin de réduction sur i_1 sont les vagues i_3 ainsi que sa prévague déjà présente après i_1 sur le polarogramme initial ; leur hauteur est égale à celle de i_1 avant réduction.

Dans ce dernier cas les vagues i_3 correspondent donc à la réduction ultérieure du produit formé sur i_1, alors que dans le premier cas (pH < 5) il est montré qu'une réaction chimique lente par rapport au temps de chute de la goutte de mercure s'interpose entre la première étape de la réduction (i_1) et la réduction.



Evolution des courbes i-E

frg.20

LES PAPIERS CANSON France

Remarque

Pour des valeurs de pH > 4, les polarogrammes obtenus lorsque la réduction sur i_1 est terminée et ceux tracés dans les mêmes conditions pour le produit obtenu par réduction chimique de TDA (noté RTDA, sur lequel nous reviendrons par la suite) sont identiques : même $E_{\frac{1}{2}}$ et allure caractéristique de la prévague.

Pour des valeurs de pH inférieures, le polarogramme obtenu présente de nombreuses analogies avec ceux du monoaldéhyde T-CHO dans la même gamme de pH (nombre de vagues et valeur des potentiels de réduction).

Afin de préciser la nature des produits formés au cours de la réduction sur la première vague, des coulométries à différents pH ont été suivies par spectrophotométrie U.V., en utilisant une cuve à circulation.

Quel que soit le pH, l'évolution des spectres a été la même. (figure 21)

Des coulométries opérées sur des solutions 5.10^{-4} de TDA ont donné les résultats suivants :

pH	$n_{apparent}$		
2,3	0,98	0,95	0,98
7,5	0,97	0,98	0,96

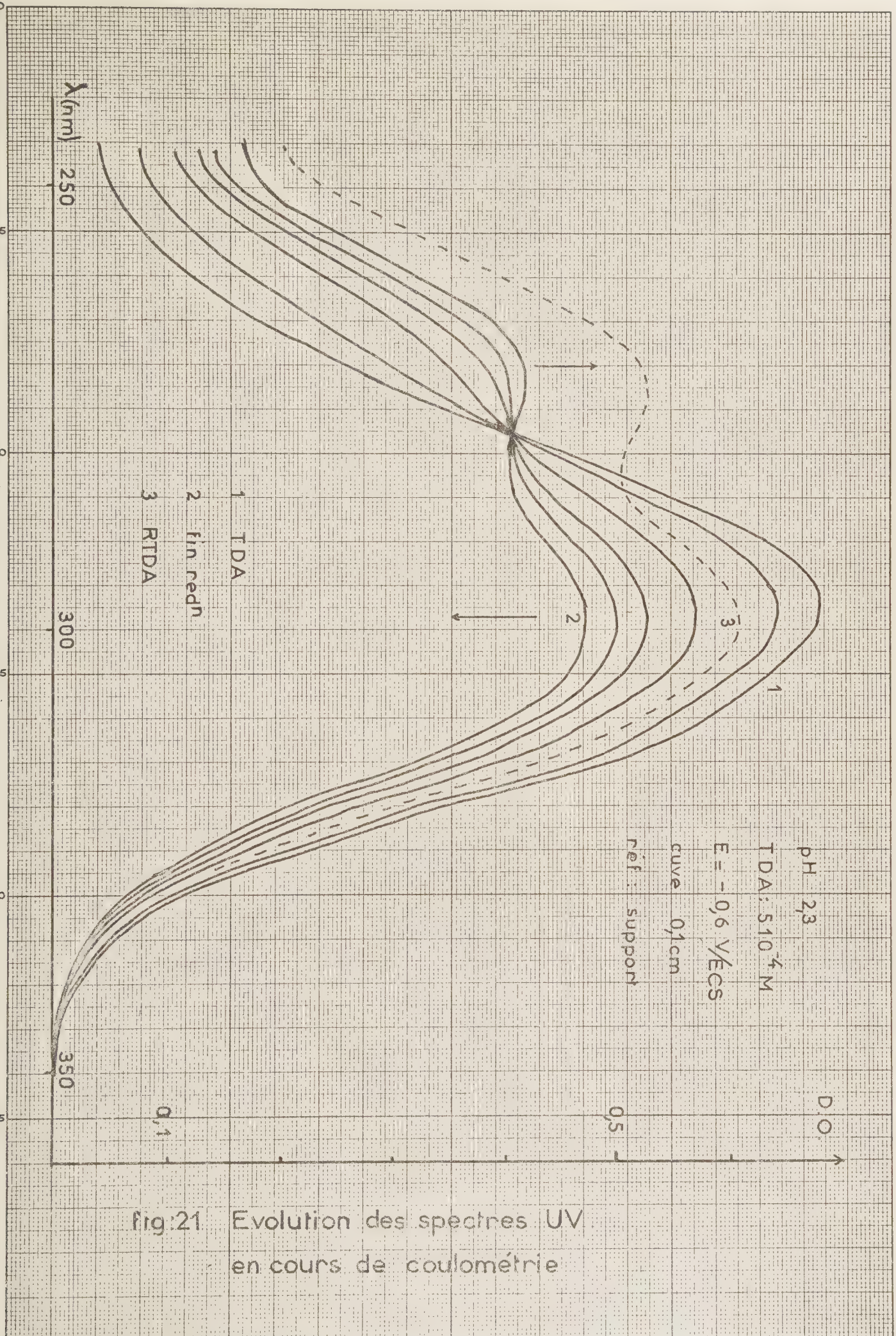
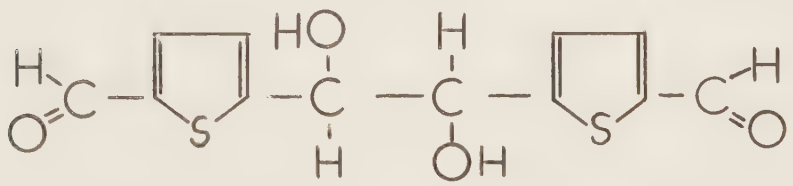


Fig:21 Evolution des spectres UV en cours de coulométrie

LES PAPIERS CANSON France

Dans ces différents cas la réduction s'est opérée suivant un mécanisme monoélectronique, et le spectre en fin de réduction est analogue à celui d'une solution de R.T.D.A.

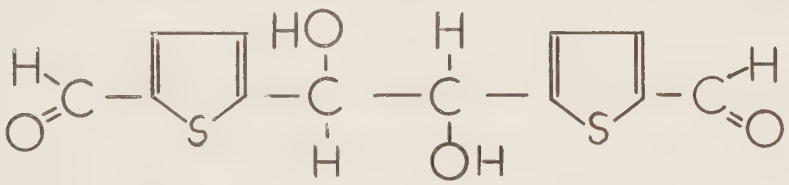
On note deux longueurs d'onde d'absorption maximale : λ_1 = 298 nm et λ_2 = 273 nm. Le rapport des densités optiques calculé à ces longueurs d'onde est le même pour RTDA et pour le produit formé au cours de la réduction. Il en résulte que le produit obtenu en fin de réduction est très vraisemblablement le di (formyl-5 thiényl-2)-1,2 éthane diol-1,2 appelé RTDA



Ceci peut s'expliquer même à pH 2,3 par une agitation (agitateur mécanique + courant d'azote assurant la désoxygénation et la circulation - voir partie expérimentale) relativement plus forte que dans la cellule couramment utilisée pour les coulométries, orientant la réduction vers un processus monoélectronique. Le produit formé est le résultat d'une réduction duplicative portant uniquement sur un des groupements C=O du TDA.

Dans ces différents cas la réduction s'est opérée suivant un mécanisme monoélectronique, et le spectre en fin de réduction est analogue à celui d'une solution de R.T.D.A.

On note deux longueurs d'onde d'absorption maximale : λ_1 = 298 nm et λ_2 = 273 nm. Le rapport des densités optiques calculé à ces longueurs d'onde est le même pour RTDA et pour le produit formé au cours de la réduction. Il en résulte que le produit obtenu en fin de réduction est très vraisemblablement le di (formyl-5 thiényl-2)-1,2 éthane diol-1,2 appelé RTDA



Ceci peut s'expliquer même à pH 2,3 par une agitation (agitateur mécanique + courant d'azote assurant la désoxygénation et la circulation - voir partie expérimentale) relativement plus forte que dans la cellule couramment utilisée pour les coulométries, orientant la réduction vers un processus monoélectronique. Le produit formé est le résultat d'une réduction duplicative portant uniquement sur un des groupements C=O du TDA.

III-5 Polarographie sur goutte de mercure pendante

Voltampérométrie cyclique

Un balayage rapide à variation linéaire de tension suivi d'un balayage inverse sur goutte de mercure pendante montre l'existence d'un pic anodique au cours de ce dernier, pour des pH compris entre 0 et 6, c'est à dire pour toute la zone où i_1 a sa hauteur maximale.

Le pic anodique apparaît même pour des vitesses de balayage relativement faibles ($<$ 800 mV/minute), montrant l'assez grande stabilité du produit formé au cours du balayage cathodique.

L'écart entre les potentiels de pics anodique et cathodique est de 60 mV dans toute la gamme de pH où le pic anodique (i_A) existe, et pour toute la gamme de vitesses étudiées, faisant penser à une réaction monoélectronique (36) ou du moins passant par une étape monoélectronique.

La figure 22 définit les notations utilisées.

Si dans ces conditions on trace la courbe i_{pa}/ i_{pc} en fonction du pH on obtient en fonction de la vitesse de balayage le réseau de courbes représenté sur la figure 23.

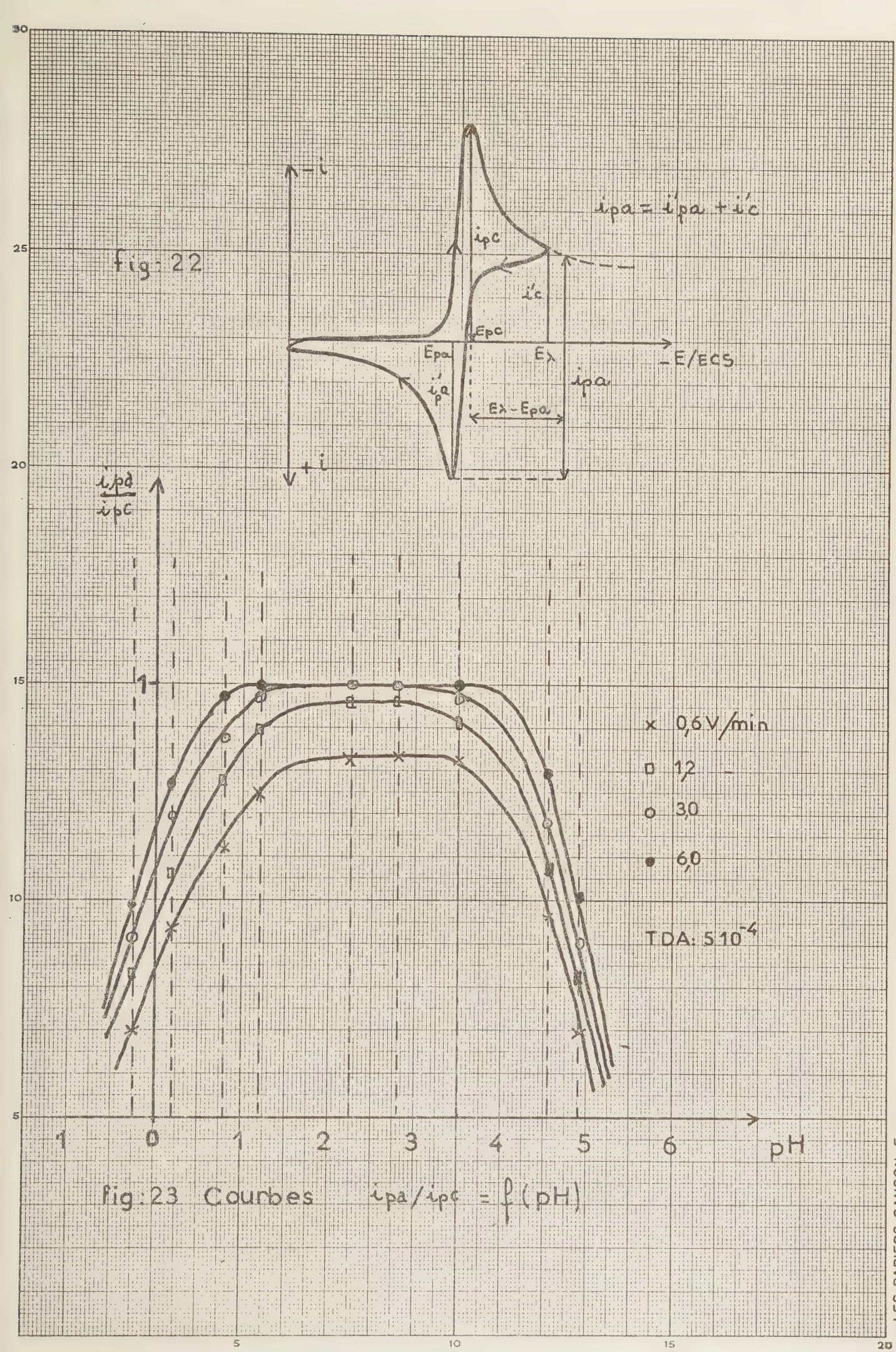


fig : 22

fig : 23 Courbes $i_{pa}/i_{pc} = f(pH)$

LES PAPIERS CANSON France

La "réversibilité" de la figure obtenue en voltampérométrie cyclique, et par conséquent la stabilité de produit formé sur i_1, dépendent grandement du pH. A pH $<$ 1, l'acidité du milieu catalyse une réaction chimique ultérieure qui destabilise l'intermédiaire formé. Il en est de même à pH $>$ 6 où cette réaction est favorisée par un mécanisme de catalyse basique.

La déstabilisation est également produite par une élévation de la température. A 70°C, il devient impossible de mettre en évidence le pic anodique en balayant à 800 mV par minute.

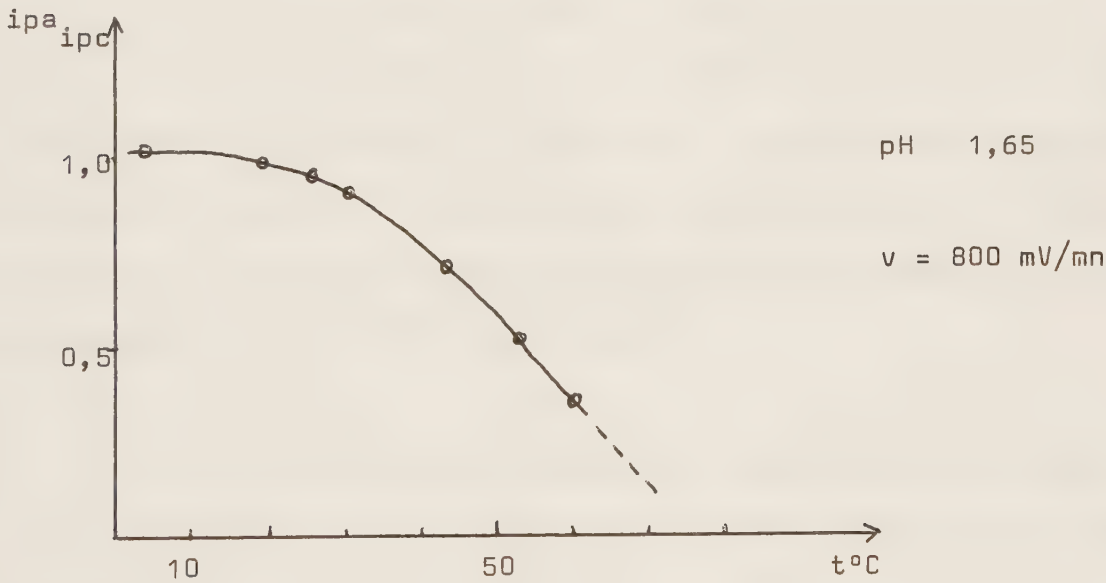


Figure 24 - Influence de la température sur le rapport des courants de pic.

A pH 6-7, il devient impossible d'observer le pic anodique pour des vitesses de balayages allant jusqu'à 1,5 $V.s^{-1}$. La vitesse de la réaction chimique destabilisant le produit susceptible de se réoxyder est supérieure à la vitesse de balayage. On peut aussi penser que le mécanisme de réduction du TDA est alors différent de celui qui intervient en milieu acide.

Remarque 1 : Lorsqu'à $7 < pH < 9$, les deux vagues qui composent i_1 sont résolues en polarographie classique, il apparaît également deux pics en balayage cathodique rapide correspondant à la première étape de réduction.

Si, sur une même goutte, on renouvelle plusieurs fois le cycle, on constate la disparition du premier pic. Il arrive que les deux pics ne soient pas résolus, surtout aux vitesses lentes de balayage. Dans ce cas, on remarque au cours des balayages successifs un déplacement progressif du pic cathodique vers les potentiels négatifs, jusqu'à une stabilisation au bout du 5° ou 6° cycle.

Il paraît logique d'expliquer ce phénomène de la même façon que précédemment en considérant pour le premier de ces deux pics la possibilité d'une réaction limitée par la vitesse de protonation, celle-ci devenant de plus en plus insuffisante pour qu'à la surface de la goutte arrivent suffisamment d'H^+ pour protoner le TDA. La faible différence entre les potentiels de réduction des deux formes à des degrés de protonation différents rend difficile leur mise en évidence aussi nette que dans le cas du mono aldéhyde T-CHO.

Remarque 2 : Pour toute la gamme de pH étudiée, le courant de pic cathodique varie linéairement avec la racine de la vitesse de balayage, ce qui confirme que le courant est limité par un phénomène de diffusion pure. Si l'on porte la pente des droites ainsi obtenues en fonction du pH, on obtient la courbe suivante :

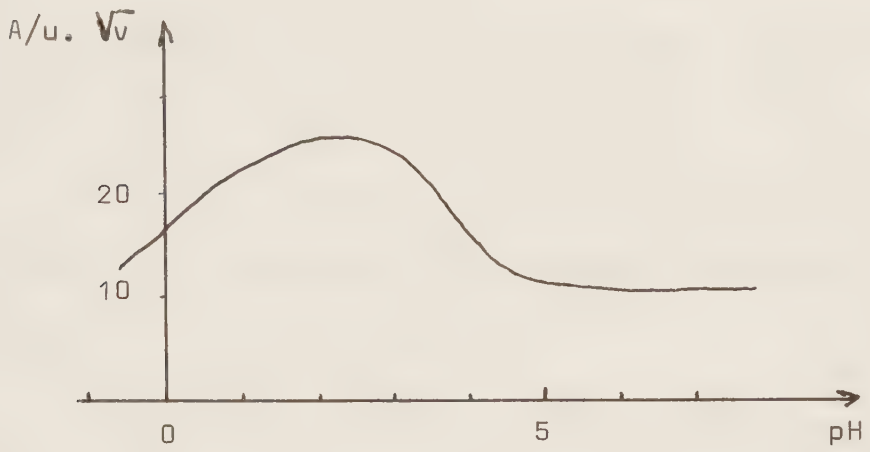


Figure 25

On sait (37) que $i = k.n^{3/2}.\sqrt{v}$

De la courbe précedente on peut donc déduire $\left(\frac{n\ (pH\ 2,5)}{n\ (pH\ 7)}\right)^{3/2} = 2,6$

d'où n (pH 2,5) = 1,9 n (pH 7)

ce qui confirme que le phénomène qui limite i_1 est biélectronique vers pH 2,5 et monoélectronique vers pH 7.

III-6 Etude en milieu non tamponné

De même que pour T-CHO, une étude en milieu non tamponné doit nous permettre de révéler des phénomènes cinétiques précisant l'influence de la protonation sur le mécanisme de réduction du TDA.

Les figures 26 et 27 nous montrent l'évolution du courant limite et du potentiel de demi-vague en fonction du pH.

Le pH est ajusté par adjonction de petites quantités d'acide fort ($HClO_4$) ou de base forte (NaOH), l'électrolyte support étant du $NaClO_4$ M.

Pour pH $<$ 3 le polarogramme est identique à celui que l'on obtient à pH égal en milieu tamponné (vagues 1,2,3 $\Delta E_{\frac{1}{2}}^{I} = 60$ mV/pH). En milieu de pH supérieur à 3, les vagues 2 + 3 sont remplacées par une vague II dont la hauteur est la même que celle de la première vague à pH $<$ 4 et dont le potentiel de demi-vague ne varie pas avec le pH. La valeur du $E_{\frac{1}{2}}$ de cette vague correspond à celle de la vague analogue obtenue en solution tamponnée à pH 10.

Dans cette même zone de pH ($>$ 3), on observe une scission en deux parties de la vague I, la première partie décroissant au profit de la seconde de telle sorte que leur somme ($I_A + I_B$) reste constante et égale à la hauteur de I_B seule en milieu de pH $>$ 5. Cette hauteur de vague est également celle de i_1 en solution tamponnée de pH $>$ 6.

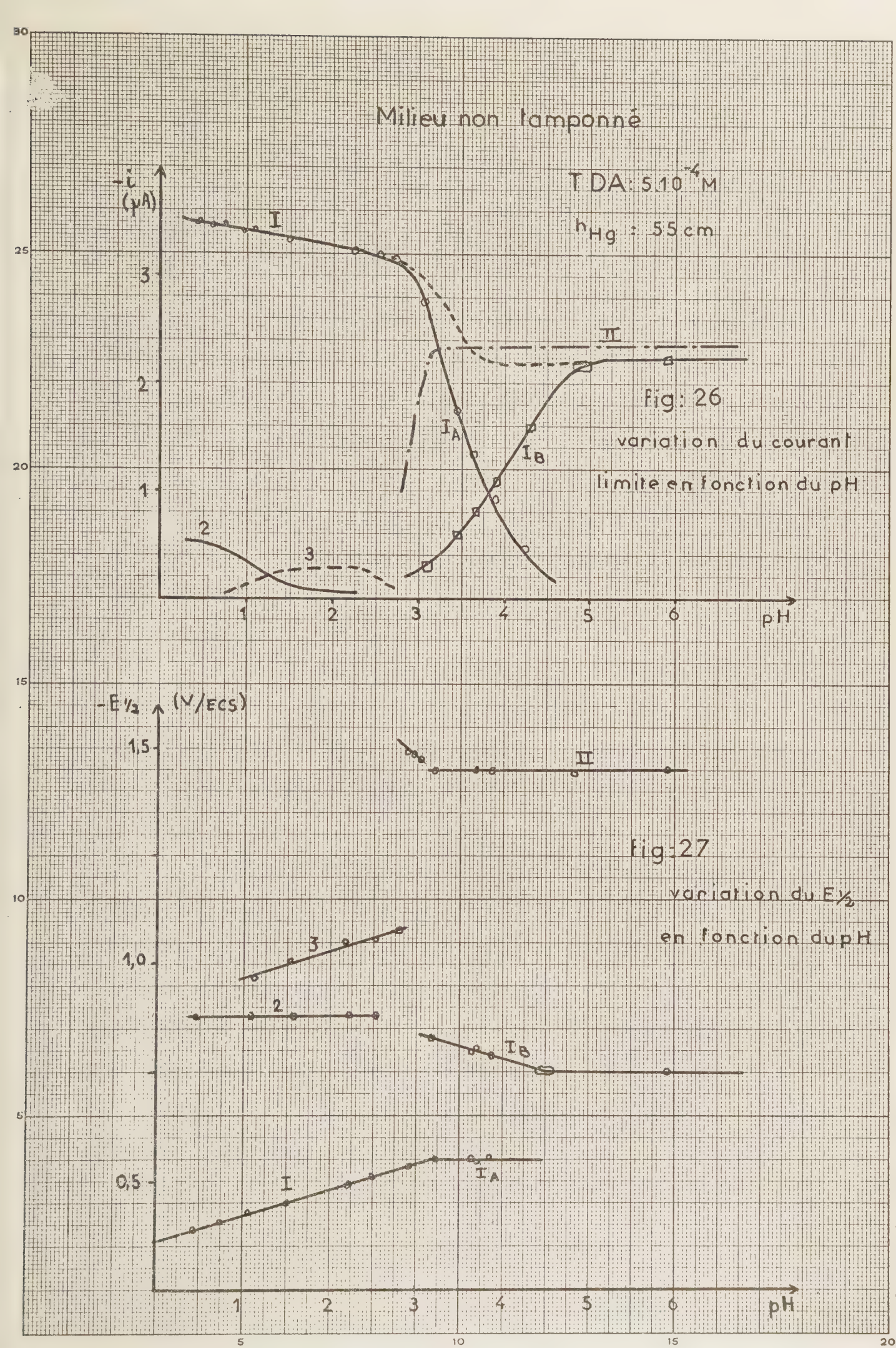


Fig: 26
variation du courant limite en fonction du pH

Fig-27
variation du E½ en fonction du pH

LES PAPIERS CANSON France

Le potentiel de demi-vague de I_A devient alors indépendant du pH alors que celui de I_B a tendance à se déplacer vers les potentiels positifs tant que I_A existe.

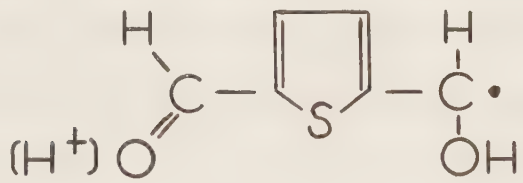
Comme lors de l'étude de T-CHO, la voltampérométrie cyclique sur goutte de mercure pendante nous montre qu'au cours de cycles répétés, on observe la disparition progressive du pic cathodique correspondant à I_A, et il devient impossible dès que I_A a disparu de mettre en évidence le pic anodique correspondant à la réoxydation du produit formé lors du balayage aller. La disparition de I_A et son caractère cinétique en polarographie classique permet de penser qu'elle est limitée par la vitesse de diffusion des ions H^+ vers l'électrode.

La vague I (puis I_A) correspond à la réduction d'une forme protonée au voisinage de la goutte, alors que I_B correspond à la réduction d'une forme non protonée, ce que l'on note également en milieu tamponné de pH $>$ 10 où $E_{\frac{1}{2}}^1$ devient indépendant du pH.

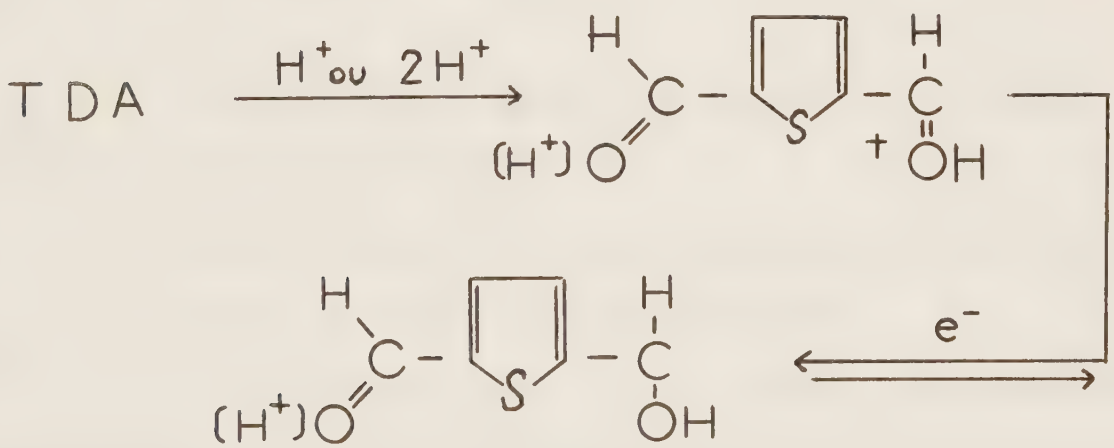
Notons encore qu'il semble y avoir passage progressif de la vague 2 à I_B en milieu non tamponné entre pH 2,5 et 4,5. Or 2 se situe à des potentiels où l'on observe la réduction des composés monocarbonylés (aldéhydes et cétones) aromatiques. On peut donc penser que l'on assiste à l'évolution en fonction du pH d'un mécanisme où les deux groupements C=O de TDA exercent une forte interaction mutuelle (pH $<$ 3) vers un mécanisme où l'une des fonctions aldéhyde devient simple substituant alors que seule l'autre est réduite.

III-7 Conclusions sur l'étude de la vague i_1

Il semble improbable que l'intermédiaire réoxydable réversiblement en voltampérométrie cyclique soit le monoradical



issu de la réaction monoélectronique:



car cela reviendrait à considérer une des fonctions -CHO ou $CHOH^{(+)}$ comme un simple substituant, et la réduction d'un C=O aromatique de ce type n'a jamais été décrite comme étant à un tel point "réversible" en milieu aqueux.

D'autre part il serait aussi difficile d'expliquer que le nombre d'électrons mesuré par coulométrie sur i_1 soit supérieur à 1, à moins d'envisager une dismutation du monoradical. Il convient aussi de se rappeler que la hauteur de la vague polarographique indique un mécanisme à 2 $\mathfrak{F}$ pour pH < 5, et que l'analyse logarithmique montre une scission de i_1 à pH > 7.

On peut alors penser que l'acceptation des deux électrons n'a pas lieu simultanément mais successivement sur chaque site disponible, les carbonyles étant protonés au préalable, soit tous deux à pH < 4,5, soit un seul à 5 < pH < 10.

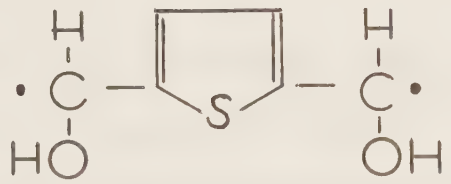
Dans la zone de pH comprise entre 0 et 5 on a alors compétition entre deux mécanismes :

1° étape : capture d'un électron conduisant au monoradical.

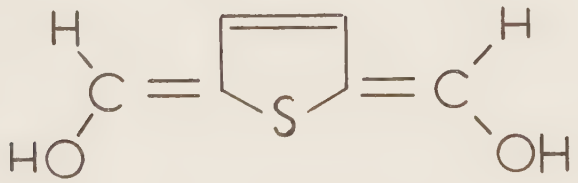
2° étape : on envisage deux possibilités :

a) dimérisation de ce monoradical favorisée par une augmentation de la concentration en TDA comme par une augmentation de la vitesse d'agitation lors des coulométries et des réductions préparatives, conduisant au RTDA par réduction duplicative du TDA.

b) capture au même potentiel ou à un potentiel très voisin d'un deuxième électron sur l'autre site disponible, conduisant à un "biradical"



responsable du pic de réoxydation observé en voltampérométrie cyclique. La stabilité de ce biradical peut s'expliquer par l'intervention d'une forme quinoïde



stabilisée par résonance et isoélectronique du biradical.

C'est sur cette espèce intermédiaire que porte la réaction chimique dont la vitesse est influencée par le pH et par la température qui tend à le déstabiliser.

L'augmentation de la vitesse de cette réaction montre qu'elle est catalysée par les acides (pH < 1) et par les bases (pH > 6). Ce mécanisme a été confirmé en chronopotentiométrie par FISCHER et Coll. sur le paradiacétyl benzène (38)

A pH 2-4, cette réaction est lente par rapport au temps de chute des gouttes de mercure. On n'observe pratiquement que i_1 sur les polarogrammes ainsi qu'un pic de réoxydation en balayage cyclique rapide sur goutte pendante.

IV Etude des autres vagues

IV-1 Généralités

L'étude de ces vagues, souvent mal définies, n'a pas été aussi détaillée que celle de i_1.

En milieu acide, tant que i_1 a sa hauteur maximale, on note à des potentiels plus négatifs la présence de deux vagues i_2^1 et i_2^2, de hauteur très faible. Dès que i_1 commence à décroître (pH > 4), apparaît une vague i_3 dont la hauteur augmente avec le pH pour atteindre son maximum à partir de pH 6 et qui est souvent suivie d'un maximum de deuxième espèce, caractérisé par sa disparition quand la pression de mercure diminue. Dans ces conditions, la hauteur de i_3 est pratiquement la même que celle de i_1 entre pH 1 et 4. Notons encore que i_3 est souvent précédée d'une vague de faible hauteur ayant l'allure d'une prévague d'adsorption.

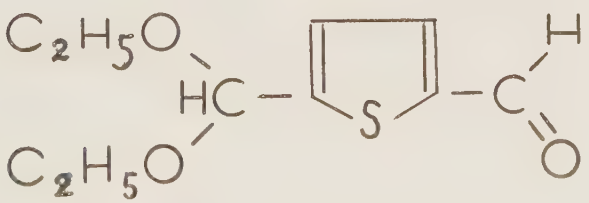
IV-2 Influence du pH

IV-2-1 Sur les potentiels de demi vague

La vague i_2^1, de hauteur très faible, est en milieu acide située près du mur de réduction de l'électrolyte support et par conséquent son $E_{\frac{1}{2}}$ est relativement malaisé à définir. On peut cependant

noter qu'il varie de 60 mV par unité de pH vers les potentiels négatifs, ce qui est confirmé par l'évolution similaire du potentiel du pic qui lui correspond en voltampérométrie cyclique. Celui de la vague i_2^2, qui apparaît à pH > 2,5, quand elle n'est plus masquée par le support, est indépendant du pH. Le potentiel de demi-vague de i_3, de même que celui de la petite vague qui la précède, varie avec le pH d'environ 50 mV par unité. Les variations de $E_{\frac{1}{2}}$ de i_2^1 et i_2^2, de même que les potentiels auxquels ces vagues se produisent, rappellent les variations des vagues de T-CHO dans les mêmes conditions.

Afin de préciser ce fait et de voir l'influence d'un substituant "neutre" en position -5 sur le mécanisme de la réduction du groupement -CHO en position -2 sur le cycle thiophénique, les composés suivants ont été polarographiés en milieu contenant 10% de T.H.F. en volume pour assurer leur solubilité. Les valeurs de $E_{\frac{1}{2}}$ ainsi obtenues ont été comparées à celles de T-CHO et de TDA dans les mêmes conditions (fig. 28)



formyl-2 diéthoxyméthyl-5 thiophène (ATA)

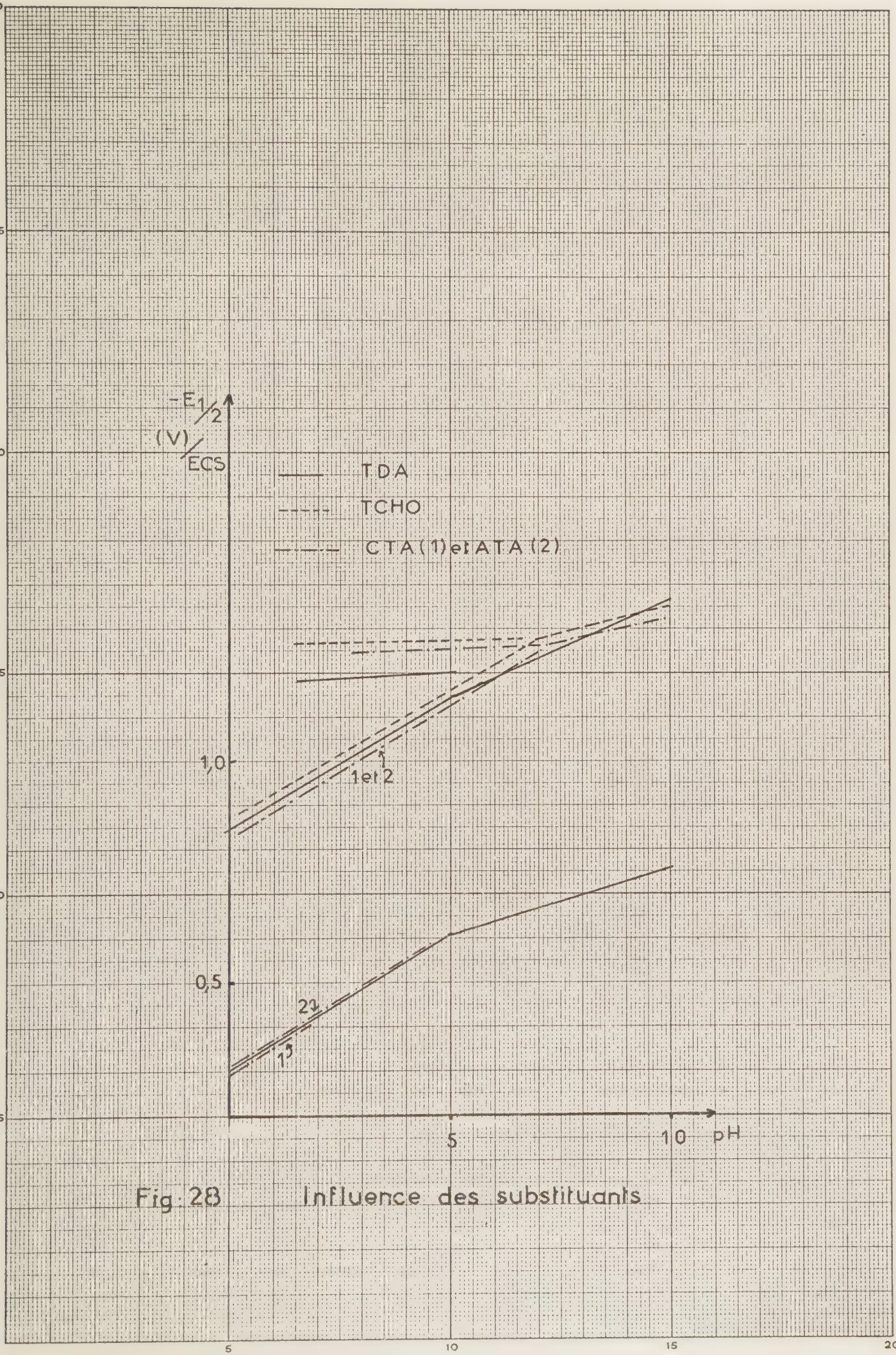
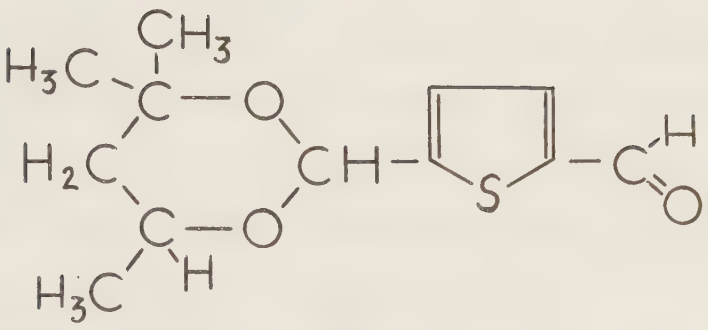
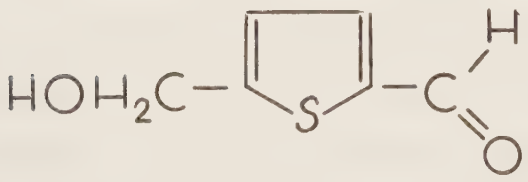


Fig. 28 Influence des substituants

LES PAPIERS CANSON France



(formyl-2 thiényl-5)-2 triméthyl-4, 4,6 dioxanne-1,3 (CTA)



formyl-2 hydroxyméthyl-5 thiophène (HMTA)

La polarographie de ce dernier composé a été faite en milieu eau-éthanol (80-20% en volume) et comparée aux résultats obtenus pour T-CHO et TDA dans les mêmes conditions. Les variations des $E_{\frac{1}{2}}$ des vagues obtenues en fonction du pH pour ce dernier produit ne sont pas représentés sur la figure 28 mais seront comparés ci-dessous (figure 33) à celles de RTDA. Les résultats obtenus sont analogues à ceux obtenus pour les deux composés précédents (ATA et CTA).

On voit donc que ces différents substituants n'ont que très peu d'influence sur la valeur des potentiels de réduction du thiophène-2 carbaldéhyde, et que d'autre part les vagues i_2^1 , i_2^2 , i_3 apparaissent lors de la réduction du TDA se situent exactement dans la gamme de potentiels où sont réduits les composés carbonylés aromatiques substitués en "para" par des groupements non électroactifs et d'effets inducteurs ou mésomères négligeables.

IV-2-2 Sur le courant limite

La figure 29 montre l'évolution du courant limite des vagues i_2 et i_3 avec le pH. La vague i_2 représente la somme des intensités dûes aux vagues i_2^1 et i_2^2 . Ce courant, toujours très faible, décroît quand le pH augmente. Il s'agit là d'une ou deux des vagues dûes à la réduction de l'espèce formée sur i_1 et leur hauteur est limitée par la vitesse de la réaction chimique qui transforme le "biradical" en une substance réductible aux potentiels correspondant à i_2^1 et i_2^2 . L'hypothèse que le produit ainsi formé est un dérivé du thiophène-2 carbaldéhyde coïncide avec le fait qu'un tel produit peut facilement provenir du dérivé intermédiaire quinoïdique sous l'effet d'une catalyse acide-base conduisant au formyl-2 hydroxyméthyl-5 thiophène. (HMTA)

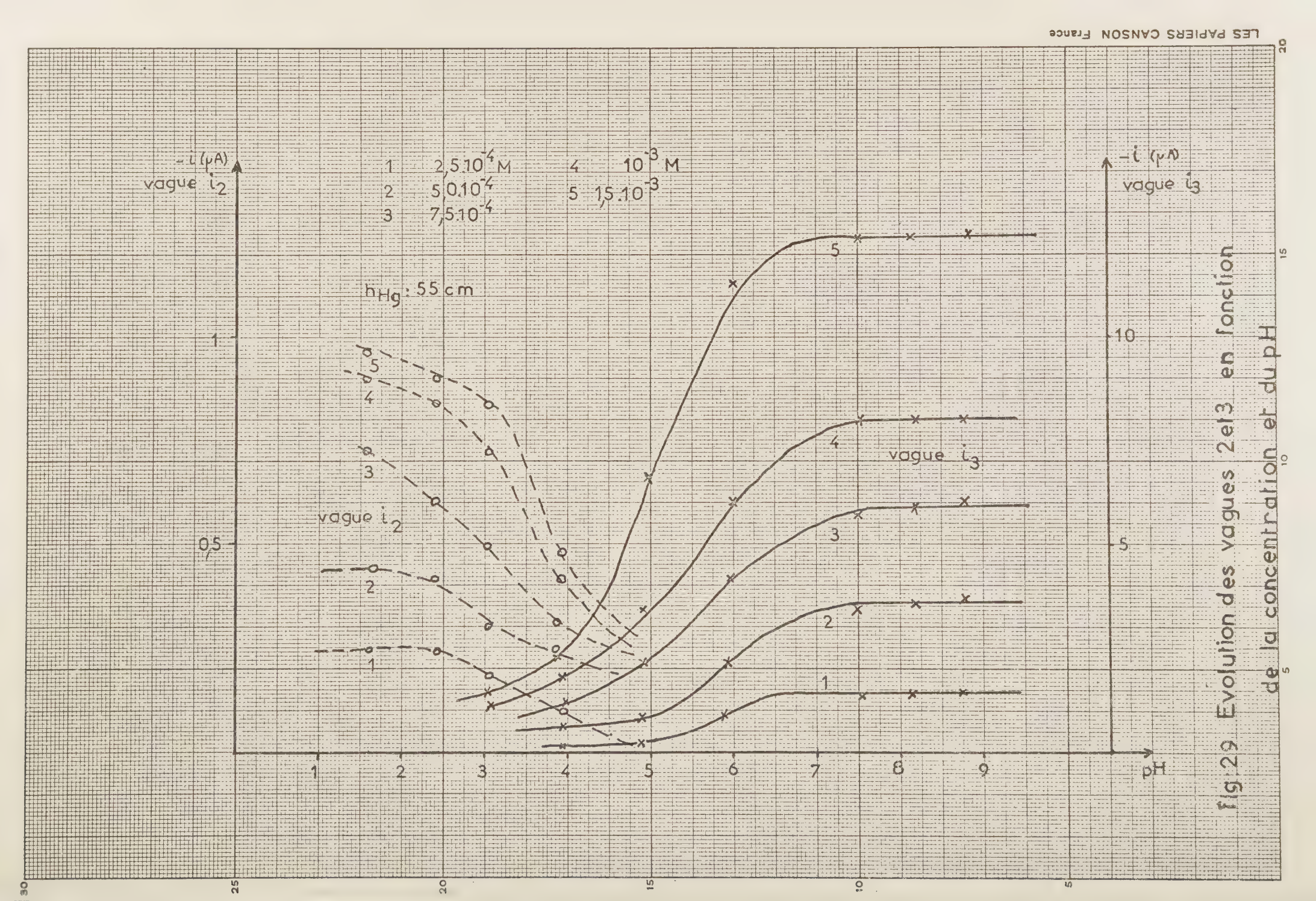
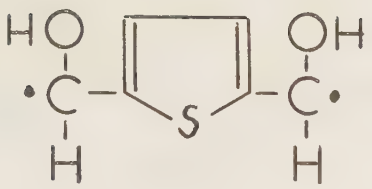
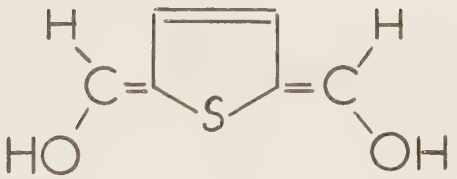
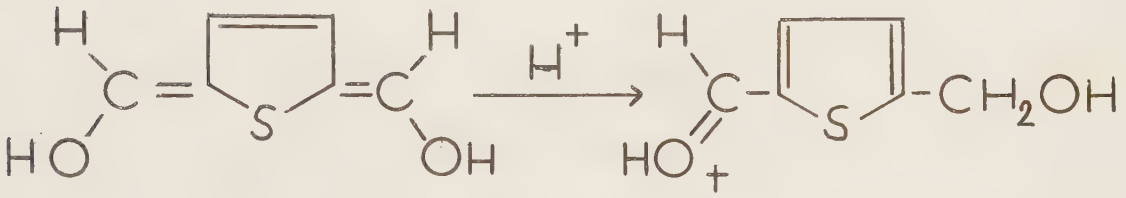


Fig 29 Evolution des vagues 2 et 3 en fonction de la concentration et du pH

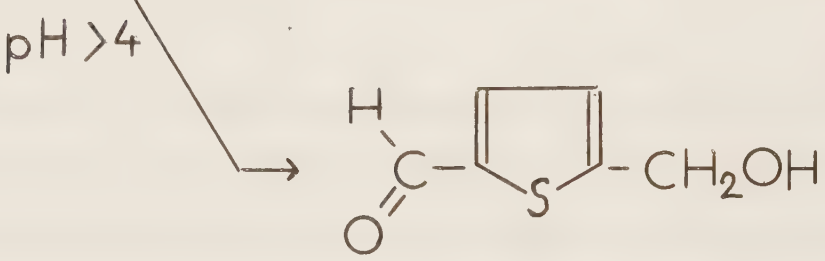






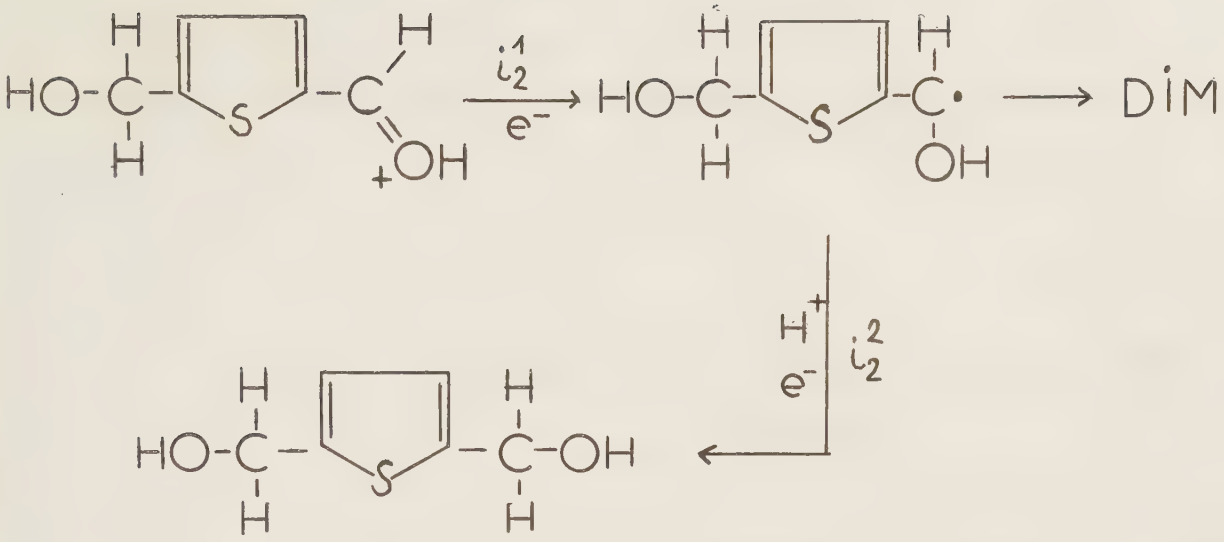
(HMTA) H^+

formyl-2 hydroxyméthyl-5 thiophène

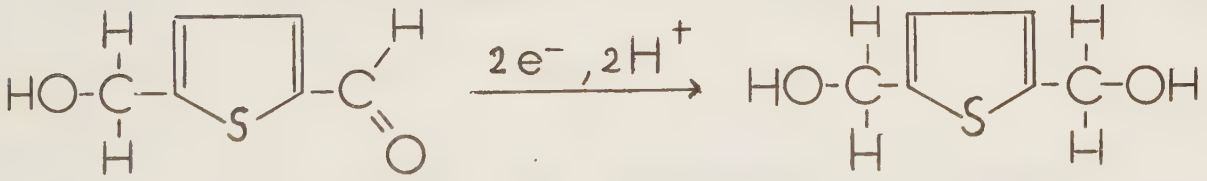


(HMTA)

Les vagues i_2^1 et i_2^2 correspondent alors respectivement à la réduction des carbonyles suivant le mécanisme classique :



La vague i_3 est également fortement influencée par le pH. Sa hauteur croît jusqu'à pH 7 ; elle commence à diminuer à partir de pH 10, quand le TDA devient instable en solution. Sa hauteur maximale est, à faible hauteur de mercure, celle de i_1 entre pH 2 et 4. On peut donc penser qu'il s'agit d'une vague biélectronique qui, dans l'hypothèse précédente, correspondrait à la réaction :



Nous ne possèdons cependant aucune preuve de cette dernière étape, le RTDA présentant lui aussi à ces pH des vagues identiques à i_3, vagues que l'on retrouve au même potentiel en fin de réduction sur i_1 à partir de pH 4.

IV-3 Influence de la hauteur et du temps de chute du mercure

Du fait de la faible intensité des vagues i_2, l'étude en fonction de la hauteur de chute est délicate.

En milieu de pH $\simeq$ 0, où la vague i_2^1 est relativement bien formée, sa hauteur ne varie pratiquement pas avec la pression du mercure, mettant en évidence son caractère cinétique. Lorsque le pH augmente, la hauteur de i_2 devient de plus en plus faible et l'étude n'est plus possible.

Dès qu'apparaît i_3, pour des valeurs de pH $>$ 5, on constate qu'elle est précédée d'une vague ayant l'allure d'une prévague d'adsorption. Cette dernière est située à un potentiel où on remarque sur les courbes électrocapillaires un abaissement net de la tension interfaciale mercure-solution (Figure 30).

Sa hauteur varie linéairement avec la pression du mercure : on obtient une droite de pente unité en portant log i en fonction de log h_{Hg}. Notons aussi que la hauteur de cette vague n'est pas influencée par la concentration en TDA.

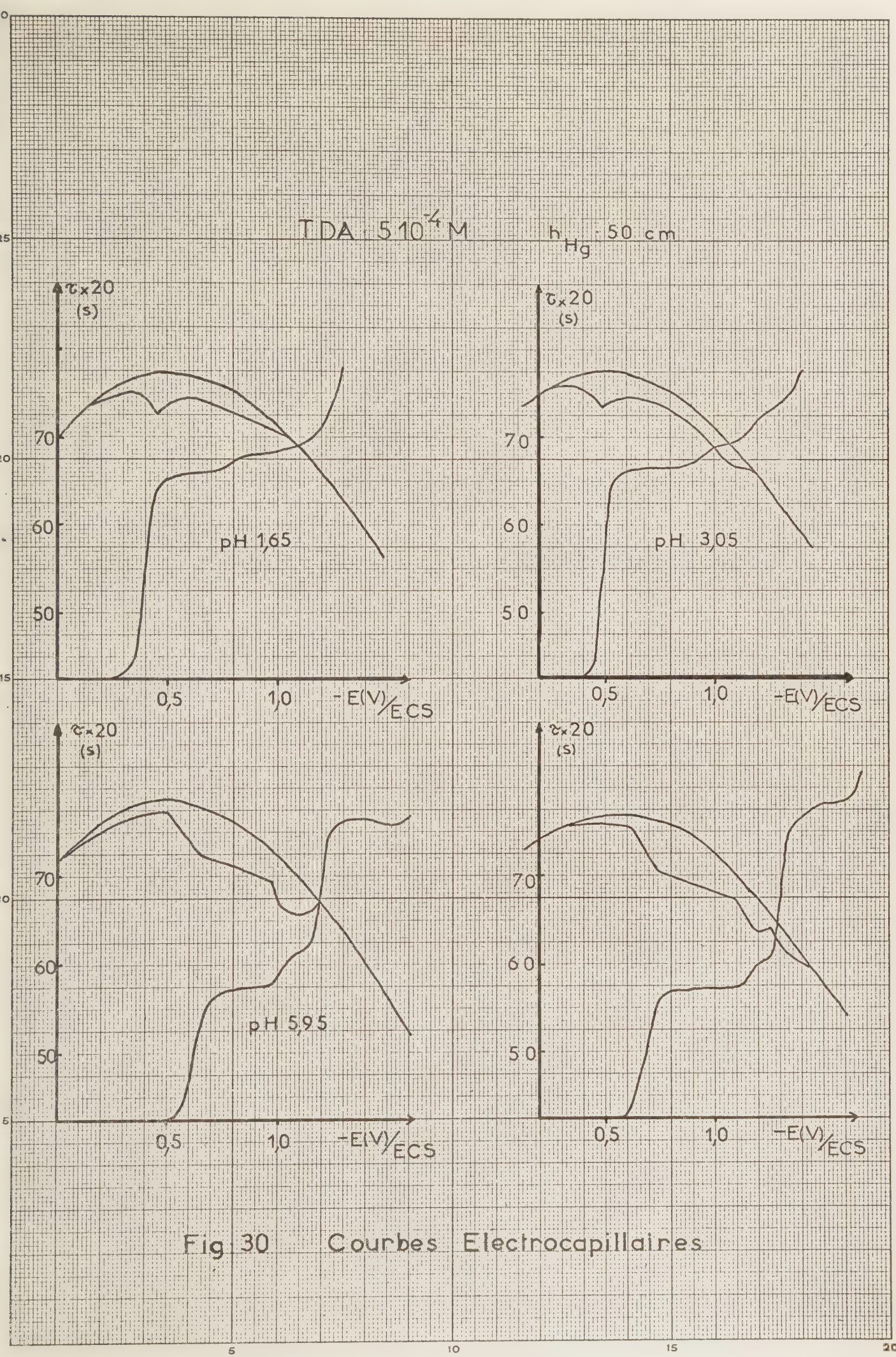


Fig 30 Courbes Electrocapillaires

LES PAPIERS CANSON France

Le produit formé sur la première vague s'adsorbe sur la goutte, et la prévague de i_3 correspond à la réduction de la forme adsorbée.

Cette vague i_3 elle-même conduit à une droite de pente $\frac{1}{2}$ quand on porte log i_3 en fonction de log h_{Hg} pour toute la gamme de pH où i_3 existe. Elle est donc régie par un phénomène de diffusion, et sa hauteur est proportionnelle à la concentration en TDA.

Enfin, nous avons déjà noté l'apparition après i_3 d'une pseudo-vague qui disparaît quand la hauteur de chute du mercure diminue et que nous avons attribuée à un maximum de deuxième espèce.

La vague i_2 ne varie pas de façon appréciable en temps de chute contrôlé compris entre 4 secondes et 0,1 seconde, mais il devient en temps de chute rapide, possible de séparer facilement i_2^1 de i_2^2 . Le phénomène qui provoque i_2 est donc bien lent par rapport au temps de chute du mercure, confirmant encore l'hypothèse déjà proposée. La hauteur de i_3 varie comme $t^{1/6}$ dans toute la zone de pH où elle existe ; il s'agit donc bien d'une vague gouvernée par la diffusion. En temps de chute rapide, elle est toujours suivie par le maximum déjà mentionné et précédée par la prévague d'adsorption.

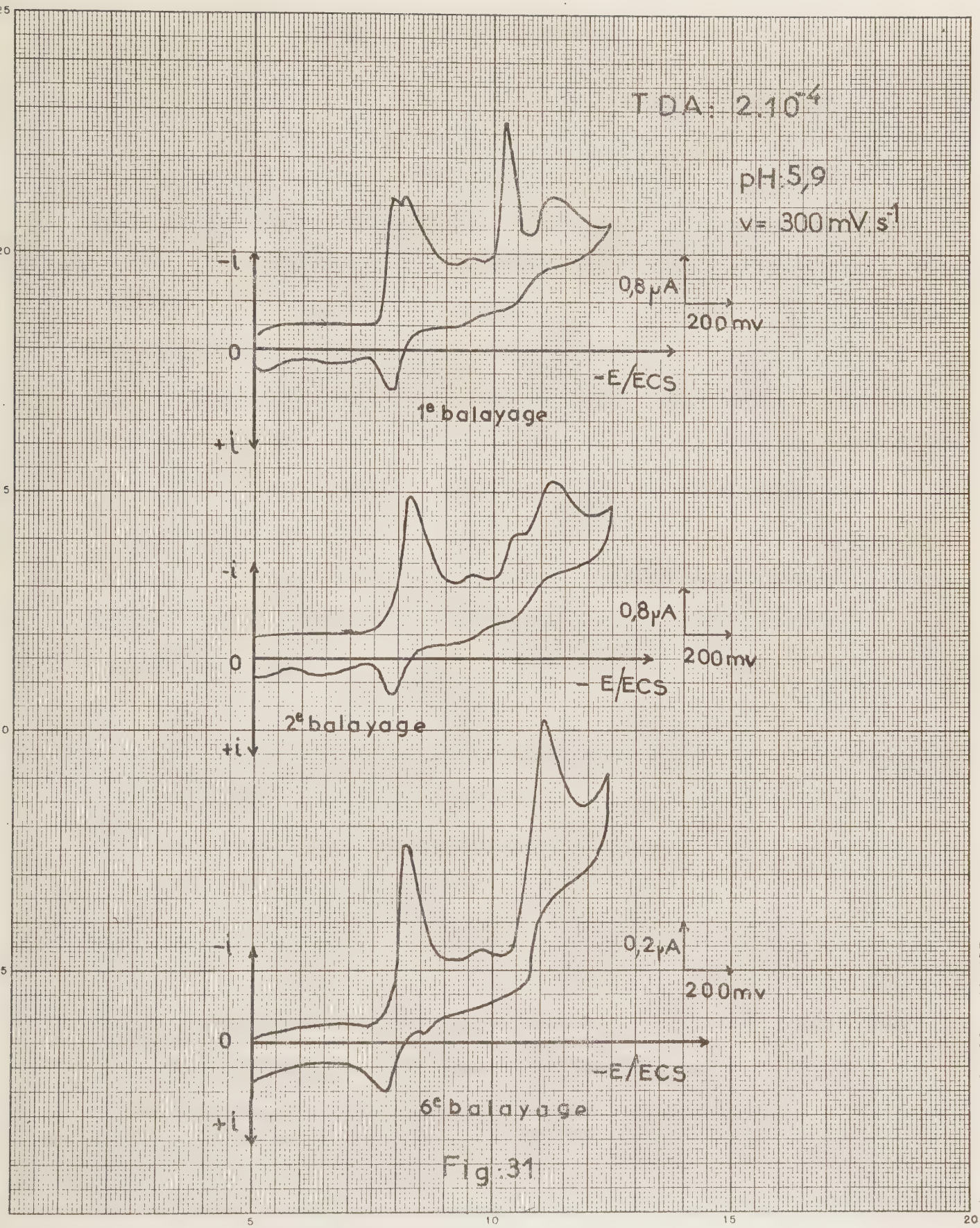


Fig: 31

LES PAPIERS CANSON - FRANCE

IV - 4 Voltampérométrie cyclique

A pH très acide n'apparaît qu'un seul pic après le pic cathodique dû à i_1. Ce pic est de hauteur très faible. Lorsque le pH augmente, apparaît à un potentiel plus négatif un deuxième pic de même hauteur et de même forme que le précédent, et dont le potentiel ne varie pas avec le pH. Ces pics correspondent donc aux vagues i_2^1 et i_2^2 que nous avons attribuées au produit formé sur i_1 et ayant subi la réaction chimique de transformation. Le caractère cinétique de la réaction électrochimique qui provoque i_2^1 et i_2^2 est confirmé par l'allure de ces pics dont la forme est proche de celle d'une vague polarographique classique.

A aucun de ces pics n'est associé de pic anodique lors du balayage retour, prouvant l'irréversibilité de la réaction électrochimique qui les cause.

Quand i_3 apparaît, il lui correspond également un pic en voltampérométrie cyclique, précédé lors du premier balayage d'un autre pic, relativement aigu et symétrique, qui disparaît lors d'un second balayage sur la même goutte. (Figure 31)

L'électrode est alors recouverte d'un film dû au produit réduit, et la réduction ultérieure à lieu à un potentiel plus négatif. La hauteur du pic i_3 est légèrement supérieure à celle du pic i_1 : il en est de même pour les vagues i_1 et i_3 en polarographie.

Quelle que soit la vitesse de balayage, il n'est observé aucun pic de réoxydation.

Enfin, le potentiel de pic de i_3 varie avec le pH et avec la vitesse de balayage comme son $E_{\frac{1}{2}}$.

IV - 5 Analyse logarithmique

Cette étude n'est pas possible sur les vagues i_2. Elle est également rendue délicate pour la vague i_3 à cause de la prévague et du maximum ultérieur.

On obtient cependant les résultats suivants en portant $\log i/i_d - i$ en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de mercure.

h_{Hg}	Pente de la courbe d'analyse logarithmique (mV/u. de log)	
	1° partie	2° Partie
40	39	
50	45	
60	50	45
80	58	45

A faible hauteur de mercure l'analyse logarithmique conduit à une droite dont la pente est de 39 mV par décade. La hauteur de i_3 comparée à celle de i_1 permet de penser qu'elle correspond à l'échange de deux électrons, presque rapide dans le cas présent. L'augmentation de la pression du mercure provoque l'augmentation de l'influence de la prévague sur i_3 , ce qui explique que l'on voit apparaître une rupture de pente au cours de l'analyse logarithmique, et l'on obtient deux portions de droites correspondant à un échange lent au pied de la vague, plus rapide lors de la montée. Un tel phénomène est mis en évidence pour toutes les valeurs de pH où i_3 existe.

A pH 9,3, dans le cas d'une solution 5.10^{-4} M en TDA et pour une hauteur de 25 cm de mercure, la pente de la droite obtenue est de 29 mV par décade indiquant un échange parfaitement rapide dans le cas d'un processus biélectronique.

IV-6 Réduction à potentiel contrôlé

Il a déjà été noté que pour des valeurs de pH comprises entre 1 et 4 lors de la réduction à un potentiel situé sur le début du palier de i_1 , les vagues i_2 apparaissent de plus en plus nettes au fur et à mesure que la réduction se poursuit. On a toujours $i_2^1 = i_2^2$.

Une réduction à un potentiel correspondant au début du palier de la première de ces deux vagues conduit à la disparition simultanée de i_2^1 et i_2^2 (cette réduction porte sur la première des vagues dûes au produit formé lors de la réduction sur i_1). On mesure alors 1 $\mathcal{F}$ par coulométrie, alors qu'on obtient 2 $\mathcal{F}$ par mole en réduisant sur i_2^2 ;

Les vagues i_2^1 et i_2^2 sont donc produites par la réduction en deux étapes successives du produit obtenu sur i_1 . En fin de réduction on ne mesure que le courant résiduel, le produit de la deuxième réduction n'est donc pas électroactif dans le domaine de potentiels considéré.

Pour des valeurs de pH supérieures à 5, le phénomène observé est différent. Si l'on réduit sur la première vague, on observe un abaissement de sa hauteur, mais aucune diminution de celle de i_3 toujours précédée de sa prévague, également de hauteur constante. Le produit responsable de i_3 est donc chimiquement stable et s'il y a réaction chimique interposée, celle ci est rapide. La vague observée en fin de réduction est celle de RTDA.

On aurait donc le mécanisme formel suivant :

$$A + n_1\, e \xrightarrow[E_1]{i_1} B$$

$$B \xrightarrow{k} C$$

$$C + n_2\, e \xrightarrow[E_3]{i_3} D$$

Une réduction opérée sur C à un potentiel correspondant à i_3 voit disparaître progressivement cette vague. Le produit ainsi formé (D) n'est pas électroactif.

Si maintenant on réduit directement une solution de TDA à un potentiel correspondant à un point du palier de i_3, on remarque l'évolution suivante des courbes i-E : (figure 32)

Les vagues i_1 et i_3 disparaîssent simultanément, la hauteur de la prévague de i_3 restant constante. Cependant, i_1 décroît beaucoup plus vite que i_3 et i_3 reste présente alors que i_1 a disparu . Si l'on continue la réduction, i_3 disparaît à son tour et l'on n'observe plus aucune vague.

Une première hypothèse pourrait être la suivante :

$$A + n_1\ e \xrightarrow[E_1]{i_1} B$$

$$B \xrightarrow{k_1} C \qquad k_1 \ll k_2$$

$$B \xrightarrow{k_2} D$$

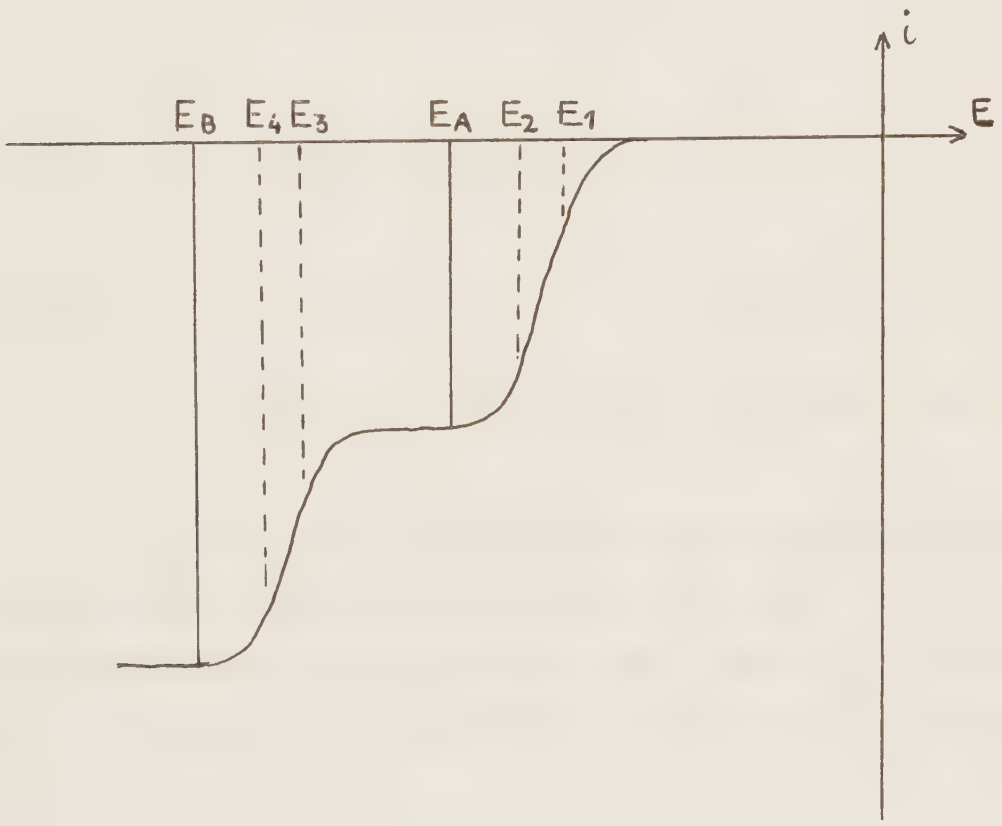
$$C + n_2\ e \xrightarrow{E_2} E$$

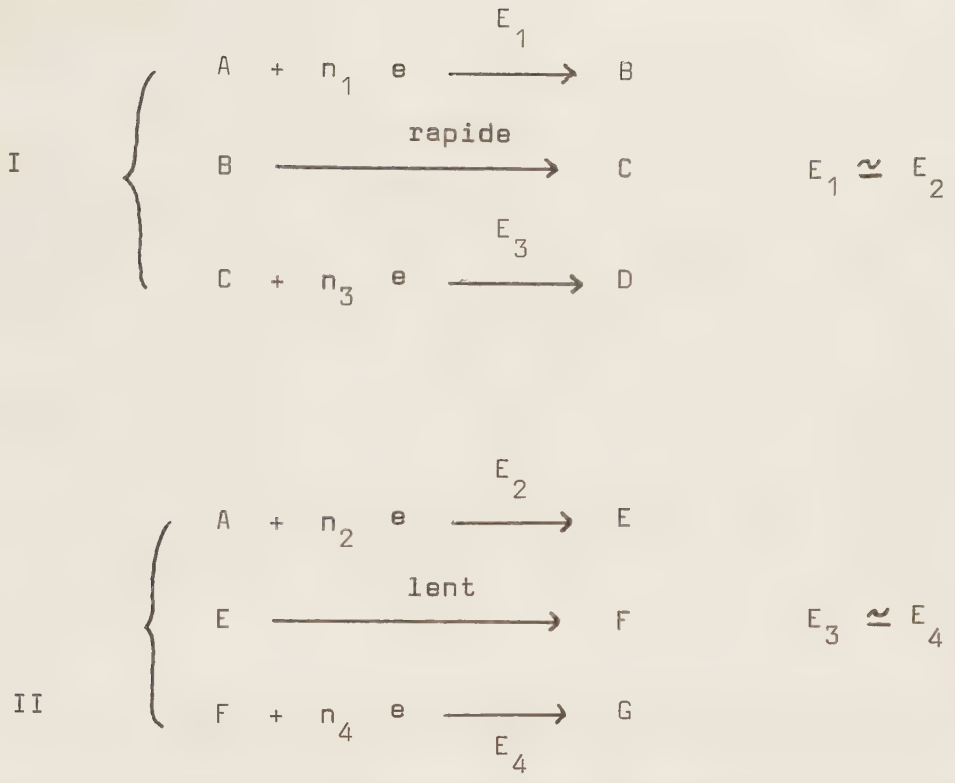
$$D + n_3\ e \xrightarrow{E_3} F$$

Fig:32 Réduction sur i_3 à -1,3 V/ECS
TDA : 4,5 10^{-4} M
pH : 6,1
h_{Hg} : 55 cm
$-i$ (µA)
1
2
3
4
0,5
1,0
1,5
-E/ECS
LES PAPIERS CANSON France

Dans ce cas cependant, la première vague aurait une hauteur correspondant à n_1 électrons. Or il a été vu que d'après l'équation d'ILKOVIC sa hauteur est supérieure à celle prévue pour l'échange d'un électron, mais nettement inférieure à celle qui correspondrait à un phénomène biélectrique.

Il devient alors logique d'attribuer les phénomènes observés à la concurrence entre deux mécanismes parallèles, hypothèse que nous avons déjà envisagée et qui permet d'expliquer la scission de i_1 en deux vagues pour des pH>6 observée en temps de chute contrôlé rapide.





$$|E_1| \ll |E_2| < |E_3| \ll |E_4|$$

Si la réduction a lieu à E_A :

On a alors $|E_A - E_1| > |E_A - E_2|$ donc I sera favorisé.

Aussi bien du point de vue polarographique que du point de vue coulométrie, la hauteur de la vague i_1 sera proche de n_1 e.
L'expérience conduit dans les deux cas à des valeurs de n comprises entre 1,2 et 1,3. Au cours de la coulométrie, C sera préparé préférentiellement à E.

Si la réduction a lieu à E_B :

La différence $|E_B - E_1|$ ou $|E_B - E_2|$ est alors beaucoup plus grande et pratiquement la même. Les deux mécanismes auront tendance à évoluer de façon parallèle. C'est alors la différence entre k_1 et k_2 qui intervient. Si k_2 correspond à une réaction plus lente que k_1, lorsqu'il ne restera pratiquement plus de A en solution, E n'aura pas été entièrement transformé en F. Une fois cette réaction chimique effectuée, on observera une vague de hauteur relativement peu élevée, correspondant à la réduction de F en G, bien qu'il n'y ait plus de A en solution.

Ces mécanismes sont confirmés par l'évolution des courbes i-E au cours des réductions, et l'on peut donc penser qu'ils entrent en concurrence sur pratiquement toute la gamme de pH.

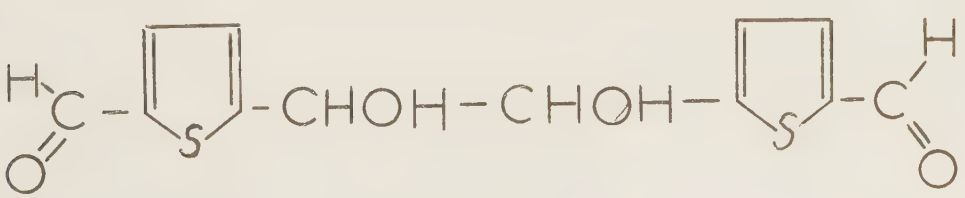
V Conclusion - mécanisme de réduction.

Nous avons montré l'existence pour toute la gamme de pH étudiée d'une concurrence entre deux mécanismes de réduction du TDA en solution aqueuse, correspondant respectivement à une forte interaction des groupements -CHO à travers le noyeu thiophénique entre pH 1 et 5, et, pour des valeurs plus élevée de pH à un comportement plus "normal" de la réduction, un seul des carbonyles étant réduit pour donner finalement le glycol dimère.

C'est à ces résultats que conduit l'étude sur micro-électrode de mercure.

Les réductions opérées sur nappe de mercure, aussi bien les coulométries que les réductions préparatives nous ont permis de mettre en évidence par ses vagues de réduction, par son spectre ultraviolet, et enfin l'isolant, que dès pH 3 et jusqu'à pH 10 le dimère RTDA est formé.

Les spectres de RMN de ce produit montrent (50) qu'il s'agit du di (formyl-5 thiényl-2)-1,2 éthane diol-1,2.



Il était accompagné dans chaque préparation d'une quantité variable mais faible de produits résineux non identifiés.

En milieu plus acide, l'extraction du composé n'a, malgré de nombreuses tentatives, jamais été réussie. Lors de l'évaporation sous pression réduite du solvant d'extraction ce produit se carbonisait, vraisemblablement à cause de la présence de traces d'acide fort restant en solution.

Nous avons admis que le produit de la réduction biélectronique de TDA dans ces conditions était le formyl-2 hydroxyméthyl-5 thiophène (HMTA) issu du "biradical" par l'intermédiaire d'une réaction chimique interposée. Il est à noter que ce produit n'a jamais été obtenu pur lors de sa préparation chimique. Il a été montré par ses spectres RMN qu'il était accompagné d'environ 10 à 15% d'hydroxyméthyl-2 éthoxyméthyl-5 thiophène,qu'il nous a été impossible de séparer. C'est sur une solution hydroalcoolique de ce mélange que la polarographie du HMTA a été effectuée, le produit l'accompagnant n'étant pas électroactif.

Les polarogrammes ainsi obtenus et ceux de RTDA dans les mêmes conditions présentent une grande similitude en milieu de pH 6 (figure 33).

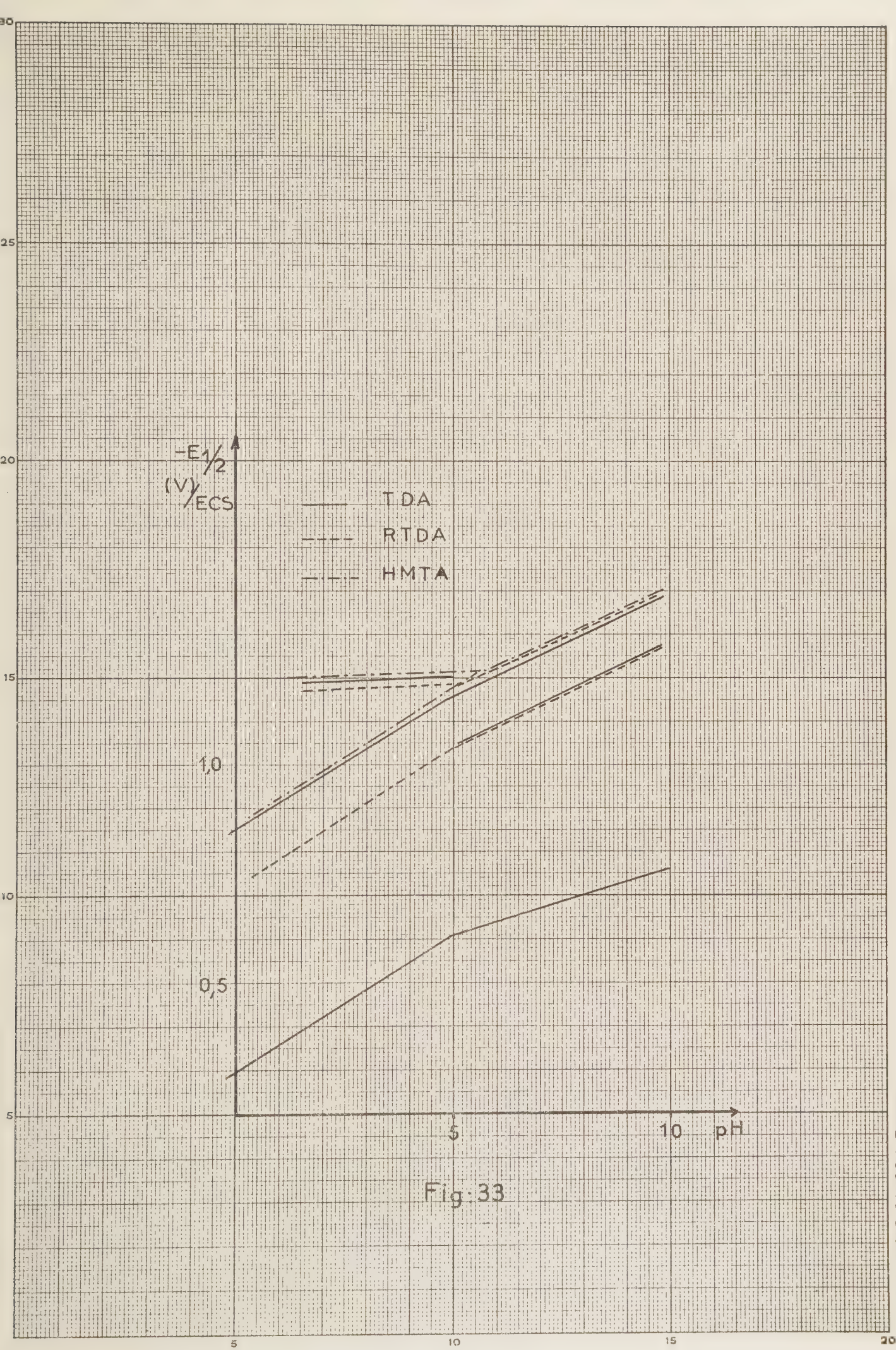


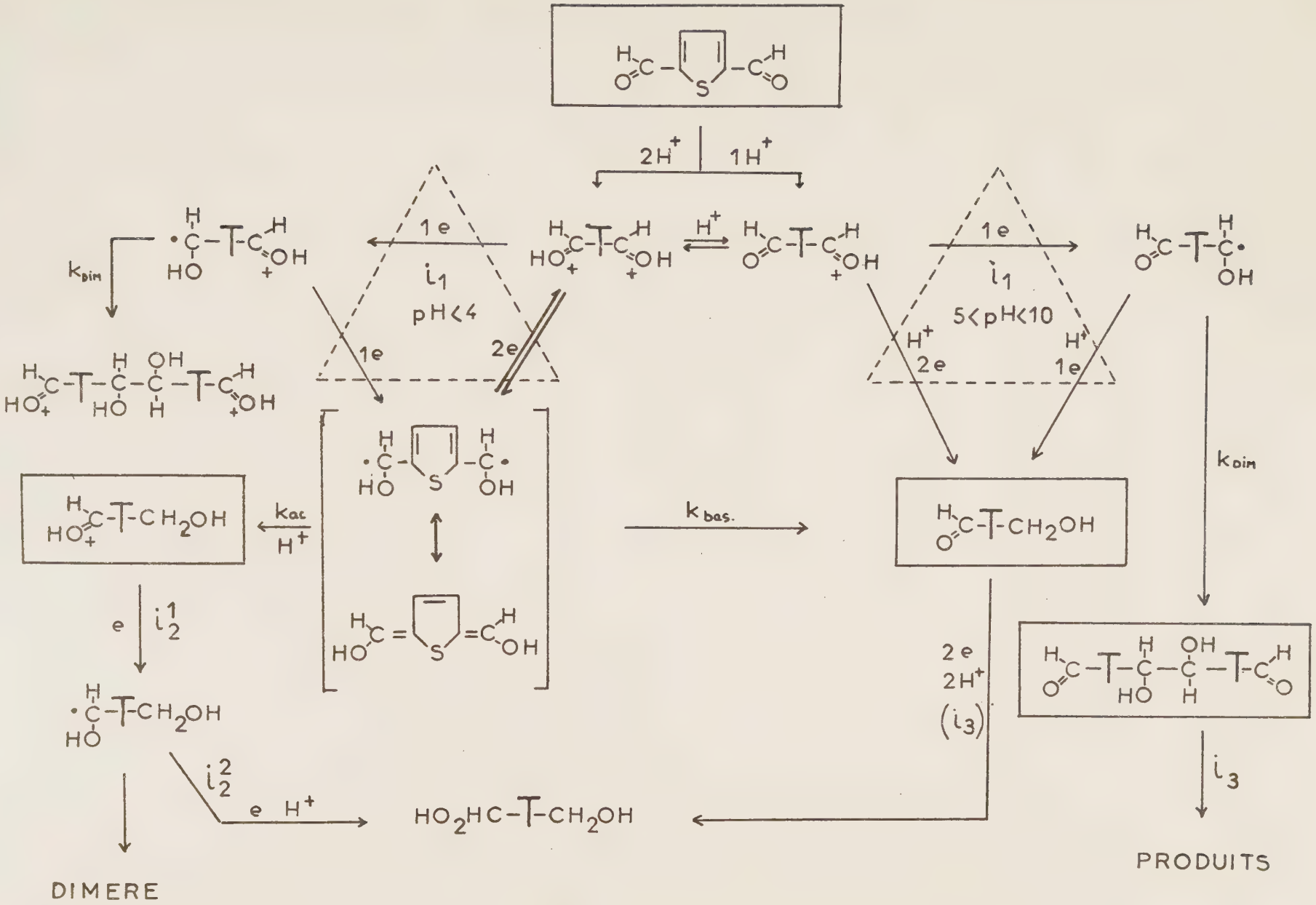
Fig:33

LES PAPIERS CANSON France

Ils sont superposables à la vague i_3 en fin de réduction, ce critère n'a donc pu être utilisé pour trancher avec certitude dans ce domaine de pH, encore que la présence de la prévague de i_3 sur les polarogrammes de RTDA et non sur ceux de HMTA semble conclure en faveur du premier de ces composés.

En milieu acide, les polarogrammes de ces substances sont distincts, du moins en ce qui concerne leur première vague et les polarogrammes en fin de réduction prouvent la présence de RTDA ou HMTA séparément ou ensemble suivant les réductions.

Nous proposons donc comme schéma de réduction du thiophène-2,5 dicarbaldéhyde en milieu aqueux entre pH 0 et 10 la suite de réactions figurant sur le tableau suivant :


2H+
1H+
1e
i1
pH<4
1e
2e
H+
1e
i1
5<pH<10
H+
2e
1e
kbim
kbim
kac
H+
kbas.
e
i12
i22
e H+
2e
2H+
(i3)
i3
DIMERE
PRODUITS

En résumé, nous avons isolé comme produit principal de réduction du thiophène-2,5 dicarbaldéhyde en milieu tamponné de pH supérieur à 3, le di (formyl-5 thiényl-2)-1,2 éthane diol-1,2.

La préparation de glycools dialdéhydes de ce type n'avait jusqu'alors été signalée que par THIELE et WEITZ (40) lors de la réduction de l'orthophtalaldéhyde par le zinc en milieu acétique.

TROISIEME PARTIE

PARTIE EXPERIMENTALE

I Etude électrochimique

I-1 Composition des solutions

Pour l'étude du thiophène-2 carbaldéhyde, sa faible solubilité dans l'eau nous a conduit à opérer en solution hydroéthanolique (80 - 20% en volume).

La solubilité dans l'eau du dicarbaldéhyde étant totale jusqu'à 10^{-2} moles l^{-1}, son étude a été menée en milieu totalement aqueux.

Dans certains cas particuliers, c'est un mélange eau-THF (80 - 20% en volume) qui a été utilisé, le THF étant débarassé de ses péroxydes et fraîchement distillé. (41)

L'électrolyte support est une solution de perchlorate de sodium obtenue par salification d'acide perchlorique par la soude de façon que les solutions utilisées pour l'étude électrochimique soient 1 M en $NaClO_4$. Le pH est fixé par adjonction de 20% en volume d'un mélange HCl, NaCl jusqu'à pH 2, puis par la même quantité de tampon acétate (pH < 6) et borate (pH < 11). Apportant chacun une force ionique μ = 0,1. Cette force ionique est ainsi maintenue constante dans tout le domaine de pH étudié.

I-2 Appareillage

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide du pHmètre RADIOMETER PHM4 et conduites le cas échéant de manière à tenir compte de la présence d'un milieu partiellement organique (42)

Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel, KCl saturé, reliée à la solution par un pont de $NaNO_3$ gélifié.

Les polarogrammes sont tracés sur un polarographe RADIOMETER PO4 (damping 3).

La variation de temps de chute est obtenue grâce au système METROHM E 354.

Les courbes i-t sont relevées grâce à un montage potentiométrique classique et un oscilloscope TEKTRONIX 502A, la résistance de charge étant de 500 Ω.

Les caractéristiques du capillaire utilisé sont :

- temps de chute en s à OV/ECS : 2,8
- masse de mercure écoulée en $mg.s^{-1}$: 3,7

pour une hauteur de chute de 55 cm

Dans le cas général les mesures sont effectuées à 25°C.

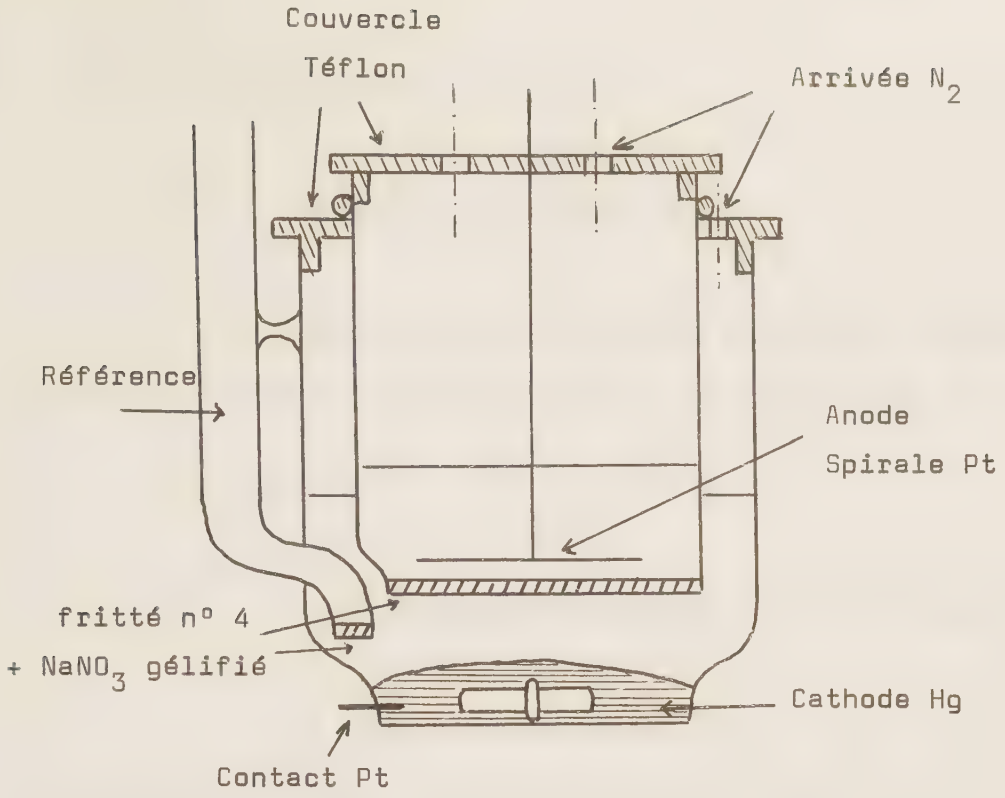
La voltampérométrie cyclique à basse vitesse (800 mV/minute) est réalisée sur le polarographe RADIOMETER PO4.

Pour des vitesses allant jusqu'à 12 V/minute, nous avons utilisé l'électroscan BECKMAN, et pour des vitesses supérieures un montage comprenant un potentiostat TACUSSEL PRT 10-05 piloté par un générateur de signaux GSTP2B. Un amplificateur différentiel TACUSSEL ADTP permet d'enregistrer le courant sur la voie Y d'un oscillographe TEKTRONIX 564.

Les coulométries et les réductions préparatives sont faites à l'aide d'un potentiostat TACUSSEL PRT-20-2 et les quantités d'électricité consommées mesurées par un intégrateur TACUSSEL IG 3 ou par intégration de l'aire située sous la courbe i = f (t) tracée à l'aide d'un enregistreur Graphispot SEFRAM.

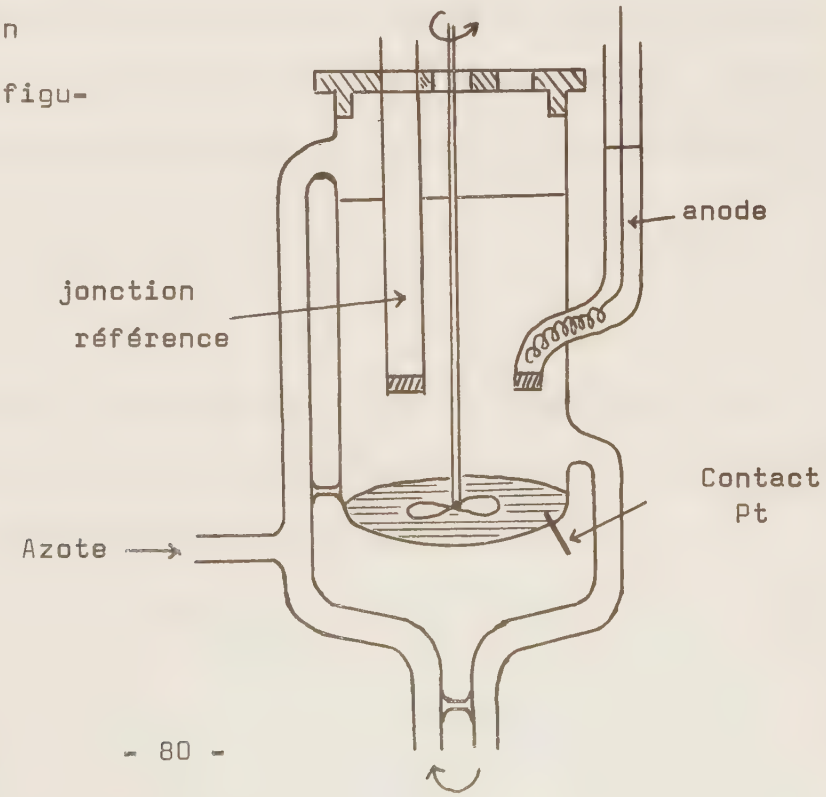
La cathode est alors une nappe de mercure d'environ 20 cm^2 de surface.

Nous avons également utilisé une cellule permettant de travailler sur des volumes de solution plus petits (cathode 5 cm^2)



Les spectres d'absorption U.V. en cours de réduction ont été enregistrés sur le spectrophotomètre BECKMAN DK 2 A, avec une cuve de 0,1 cm d'épaisseur.

La cellule à circulation est représentée sur la figure ci-contre.



II Préparation des produits étudiés.

II-1 Thiophène-2 carbaldéhyde

Ce produit est préparé par formylation directe du thiophène à l'aide du diméthylformamide en présence de $POCl_3$. (43)

E_4 = 65°C $\quad\quad$ n_D^{23} = 1,589

II-2 Thiophène-2,5 dicarbaldéhyde et acétal-aldéhydes dérivés

Nous avons utilisé la méthode de GOLD'FARB (44). L'acétalisation du TCHO par l'orthoformiate d'éthyle conduit au diéthoxyméthyl-2 thiophène avec un rendement de 95%

E_{22} = 108-109°C $\quad\quad$ n_D^{20} = 1,489

L'étape suivante consiste en une métallation du noyau thiophénique par le butyllithium à -60°C dans l'éther anhydre. L'action ultérieure du diméthylformamide conduit au formyl-2 diéthoxyméthyl-5 thiophène :

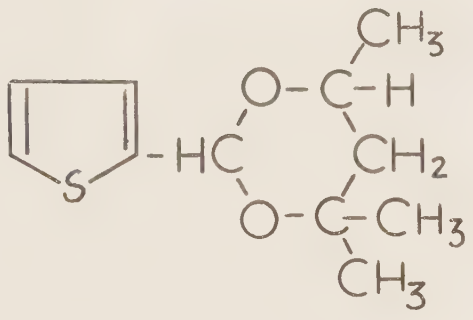
E_3 = 127°C

Ce produit, hydrolysé par HCl, est coulé dans l'eau glacée, le thiophène-2,5 dicarbaldéhyde précipite ; il est recristallisé dans l'eau en présence de charbon actif.

F = 115°C

Une méthode analogue est utilisée pour la préparation du (formyl-5 thiényl-2)-2 triméthyl-4, 4,6 dioxanne-1,3.

Le thiophène-2 carbaldéhyde est acétalisé par le méthyl-2 pentane diol-2,4 à reflux dans le benzène, permettant d'éliminer au fur et à mesure l'eau formée au cours de la réaction : on prépare ainsi le



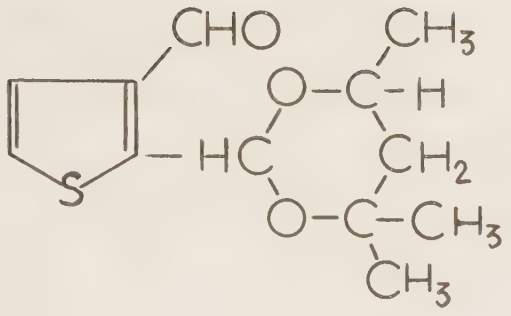
(thiényl-2)-2 triméthyl-4, 4,6 dioxanne-1,3.

$$E_{0,5} = 76\text{-}77^{\circ}C$$

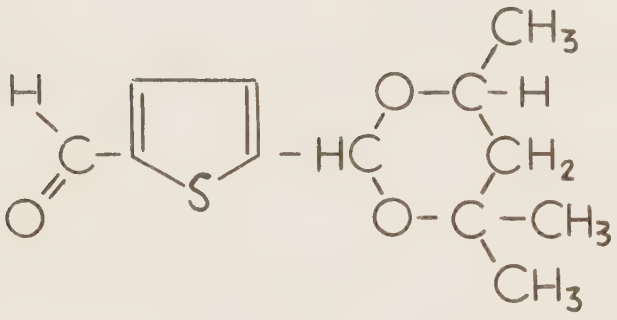
De même que précédemment, l'action du butyllithium puis du diméthylformamide permet le branchement du groupe -CHO sur le cycle thiophénique.

Deux isomères se forment : $E_{1,5} = 125 - 126^{\circ}C$

(I)



(II)

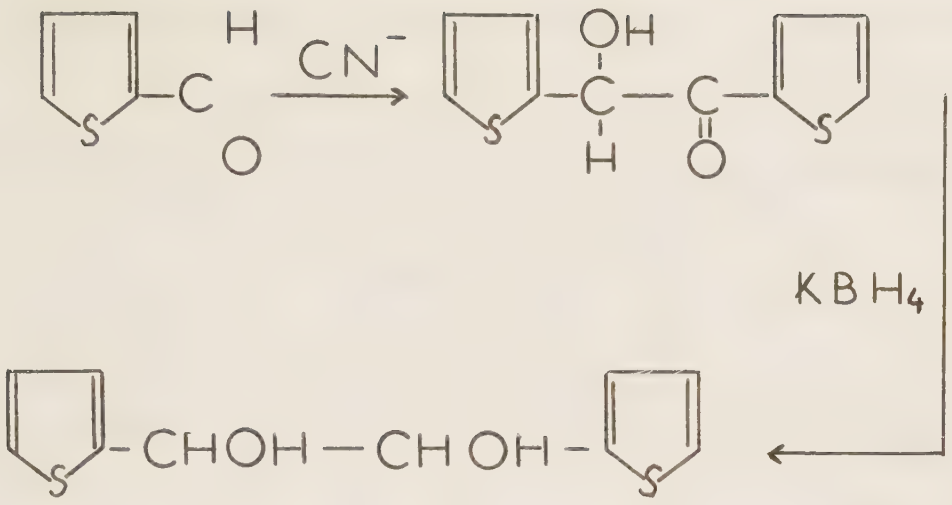


La chromatographie en phase gazeuse préparative permet d'isoler (II) à l'état pur. La structure du produit obtenu est justifiée par son analyse, ses spectres IR et RMN. (45)

II-3 2-2' hydrothénoïne

La littérature indique comme méthode de préparation de ce produit la réduction phytochimique de TCHO (46)

Nous avons préféré passer par l'intermédiaire de la 2-2' thénoïne que l'on réduit au moyen du borohydrure de potassium.



Deux composés ont été isolés :

Hydrothénoïne A : obtenue par concentration de l'extraction à l'éther du milieu réactionnel. Le précipité, repris par un mélange eau-alcool, est recristallisé dans $CHCl_3$

Analyse	C	H
Calculé	53,10	4,42
Trouvé	53,0	4,25

pour $C_{10}H_{10}O_2S_2$

F : 94°C

Hydrothénoïne B : La phase aqueuse correspondant à l'extraction précédente est acidifiée à froid par H_3PO_4 jusqu'à pH 4, concentrée, extraite

à nouveau à l'éther et reprise par un mélange H_2O - EtOH à chaud.

L'huile obtenue laisse à la longue (48 h au moins) déposer des cristaux incolores que l'on recristallise dans le minimum d'eau.

Analyse	C	H
Calculé	53,10	4,42
Trouvé	53,0	4,25

Pour $C_{10}H_{10}O_2S_2$

F : 75°C

Les deux formes donnent un phényl uréthane

- Hydrothénoïne A

Phényl uréthane A_1 (mono)

F : 142°C

Analyse	C	H	N
Calculé	59,10	4,35	4,05
Trouvé	59,2	4,63	4,10

Phényl uréthane A_2 (bis)

F : 251°C

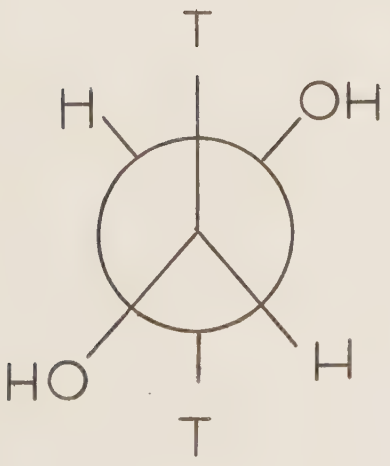
Analyse	C	H	N
Calculé	62,2	4,30	6,04
Trouvé	61,8	4,6	5,8

Hydrothénoïne B

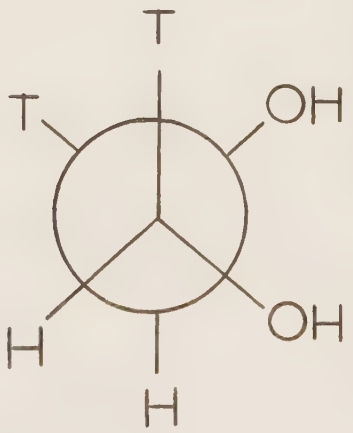
Analyse	C	H	N	
Calculé	59,10	4,35	4,05	phényl uréthane B_1
Trouvé	58,6	4,3	4,5	F : 140°C

Les spectres RMN des hydrothénoïnes A et B réalisés en solution dans $CDCl_3$ présentent des pics correspondant au proton - $\overset{H}{C}$ - à δ = 5,1 (10^{-6}/TMS) pour la forme A et δ = 4,97 (10^{-6}/TMS) pour la forme B. (Cf annexe)

Ceci nous permet (39, 47) d'attribuer à A et B les structures suivantes :



A : méso



B : (±)

IV-4 Di (formyl-5 thiényl-2)-1,2 éthane diol-1,2

Ce produit a été préparé par réduction du thiophène-2,5 dicarbaldéhyde au moyen du zinc en solution acétique concentrée. (40)

5 g de TDA sont mis en solution dans 60 ml d'éthanol. On ajoute 12g de zinc en poudre et, sous agitation, 10 ml d'acide acétique concentré, par petites portions. L'agitation est maintenue une journée. Les boues formées sont décantées et la solution alcoolique est concentrée sous vide partiel. Plusieurs extractions par de grands volumes de chloroforme sont rassemblées, séchées et concentrées. Il précipite bientôt un produit blanc que l'on filtre et recristallise dans $CHCl_3$.

Analyse	C	H
Trouvé	50,6	3,6
Calculé	51,0	3,57

pour $C_{12}H_{10}O_4S_2$

F : 178°C

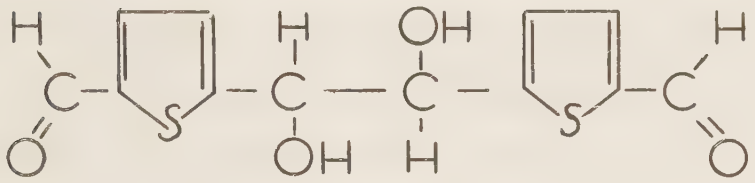
Ce produit donne une dioxime

Analyse	C	H	N
Trouvé	45,8	8,9	3,9
Calculé	46,15	8,97	3,84

pour $C_{12}H_{12}O_4N_2S_2$

F : 165°C

Les spectres IR et RMN confirment la structure proposée ; le produit est la forme "méso" du di (formyl-5 thiényl-2)-1,2 éthane diol-1,2.



II-5 Formyl-2 hydroxyméthyl-5 thiophène

GOLDFARB (44) décrit une voie d'accès à ce produit.

3,5g de formyl-2 diéthoxyméthyl-5 thiophène sont réduits par 4g de KBH_4 en solution hydroalcoolique. On obtient ainsi le diéthoxyméthyl-2 hydroxyméthyl-5 thiophène que l'on isole par distillation (E_3 = 160°C). La pureté de ce produit est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse et sa structure confirmée par ses spectres IR et RMN (cf annexe)

Une hydrolyse acide suivie d'une extraction au chloroforme doit permettre après distillation d'isoler le formyl-2 hydroxyméthyl-5 thiophène. Cependant, au moindre chauffage, même sous vide poussé, le produit se résinifie instantanément.

Les caractéristiques physiques de ce produit ne figurent pas dans la littérature. Cependant, un spectre RMN de la solution chloroformique avant distillation montre qu'elle contient au moins 80% du produit cherché, accompagné d'environ 20% d'$HOCH_2$-T-CH_2-O-C_2H_5, (hydroxyméthyl-2 éthoxyméthyl-5 thiophène.)

III Identification des produits obtenus au cours de la réduction électrochimique préparative

III-1 Réduction électrochimique du thiophène-2 carbaldéhyde

Toutes les réductions préparatives ont été opérées sur des quantités de 250 µl de TCHO dissoutes dans 250 ml d'un milieu identique à celui utilisé en polarographie.

La réduction est poursuivie jusqu'à disparition de l'aldéhyde, mise en évidence par polarographie.

L'éthanol est ensuite évaporé du milieu réactionnel. La solution est extraite plusieurs fois au chloroforme, la phase organique séchée, concentrée. On obtient une huile ne présentant aucune tendance à la cristallisation.

Le spectre de RMN de cette huile met en évidence les protons thiophéniques, hydroxyles, et les deux pics à 5,1 et 4,97 ppm/TMS caractéristiques des deux formes de l'hydrothénoïne.

L'action de l'isocyanate de phényle sur l'huile conduit aux phényluréthanes A'_2 et $A'_1 + B'_1$ caractérisés par leurs points de fusion, leur analyse ainsi que leurs spectres IR.

A'_2 est identique à A_2 ; bisphényluréthane de la mésohydrothénoïne ; $A'_1 + B'_1$ est un mélange des monophényluréthanes des formes "méso" et (±) de l'hydrothénoïne.

La réduction électrochimique du TCHO sur électrode de mercure conduit donc aux deux formes attendues de l'hydrothénoïne. La présence simultanée de l'hydroxyméthyl-2 thiophène correspondant à la 2ème étape n'a pas été décelée ; ainsi qu'il a été dit plus haut, des tentatives en ce sens ont conduit à des composés résineux.

III-2 Réduction électrochimique du thiophène-2,5 dicarbaldéhyde

Les réductions préparatives sont réalisées sur des solutions environ 10^{-3}M (3 à 4 mg de TDA dans 250 ml).

En fin de réduction la solution présente une couleur légèrement rosée, devenant de plus en plus foncée avec le temps.

Les solutions provenant de plusieurs opérations sont rassemblées et extraites par du chloroforme à reflux.

La phase organique est lavée par du bicarbonate, décantée et séchée sur $MgSO_4$ anhydre. Elle est enfin concentrée à l'évaporateur rotatif.

Quand son volume atteint environ 20 ml, il commence à précipiter un produit blanc que l'on filtre et qui est recristallisé dans $CHCl_3$

Analyse	C	H
Trouvé	50,2	3,5
Calculé	51,0	3,57

Pour $C_{12}H_{10}O_4S_2$

F : 158-160°C

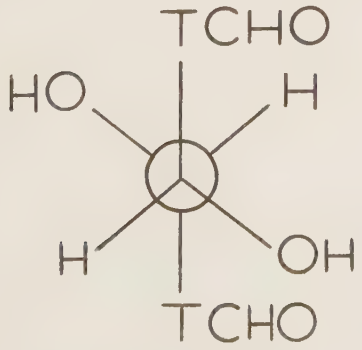
Le spectre IR présente le même nombre de pics que celui de RTDA chimique, situés aux mêmes longueurs d'onde. Seules les intensités relatives de certaines vibrations sont légèrement modifiées.

Le spectre de RMN tracé en solution dans $(CD_3)_2$ CO et accumulé 25 fois sur VARIAN C 700 déclanché sur le pic du dioxane présente les caractéristiques suivantes :

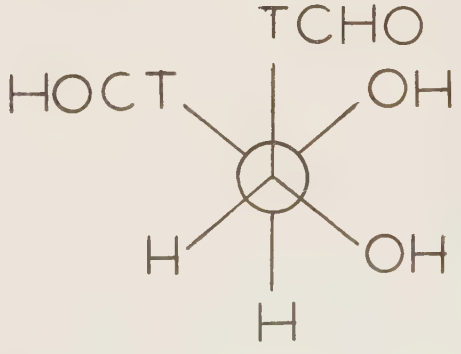
	RTDA chimique	RTDA électrochimique	
		forme 1	forme 2
protons aromatiques	H_A δ : 7,18	7,18	7,10
	H_B δ : 7,83	7,83	7,78
	J_{AB} = 4 Hz	4 Hz	4 Hz
protons aldéhydiques	δ : 9,86	9,86	9,83
- CH(OH) -	δ : 5,21	5,21	5,26

δ : déplacement chimique en 10^{-6} par rapport au TMS pris comme référence interne.

La réduction électrochimique conduit donc à deux formes du RTDA, auxquelles il nous est maintenant possible d'attribuer les structures :



forme 1 (méso) 70%

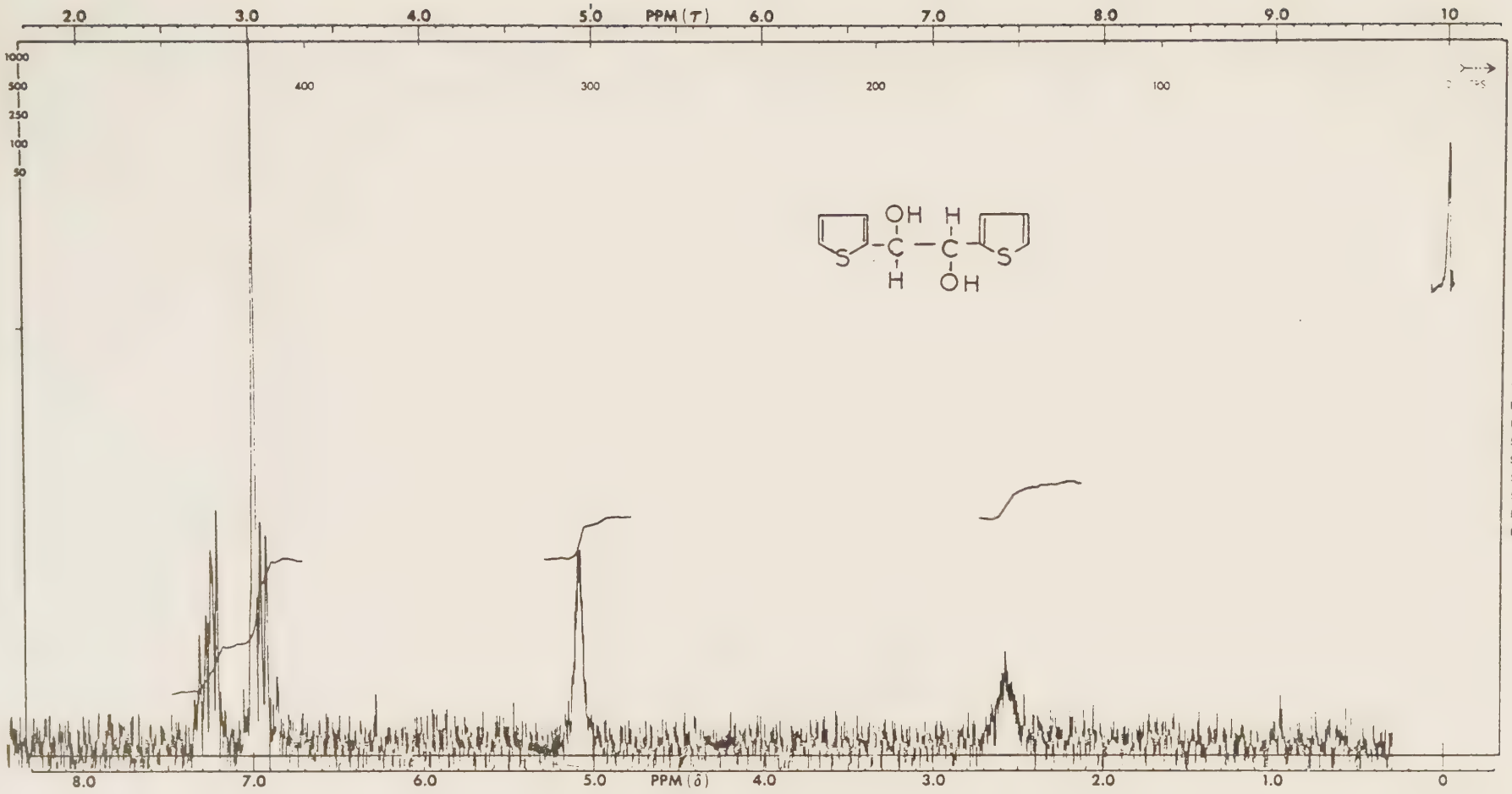


forme 2 (±) 30%

ANNEXE

SPECTRES IR

SPECTRES RMN



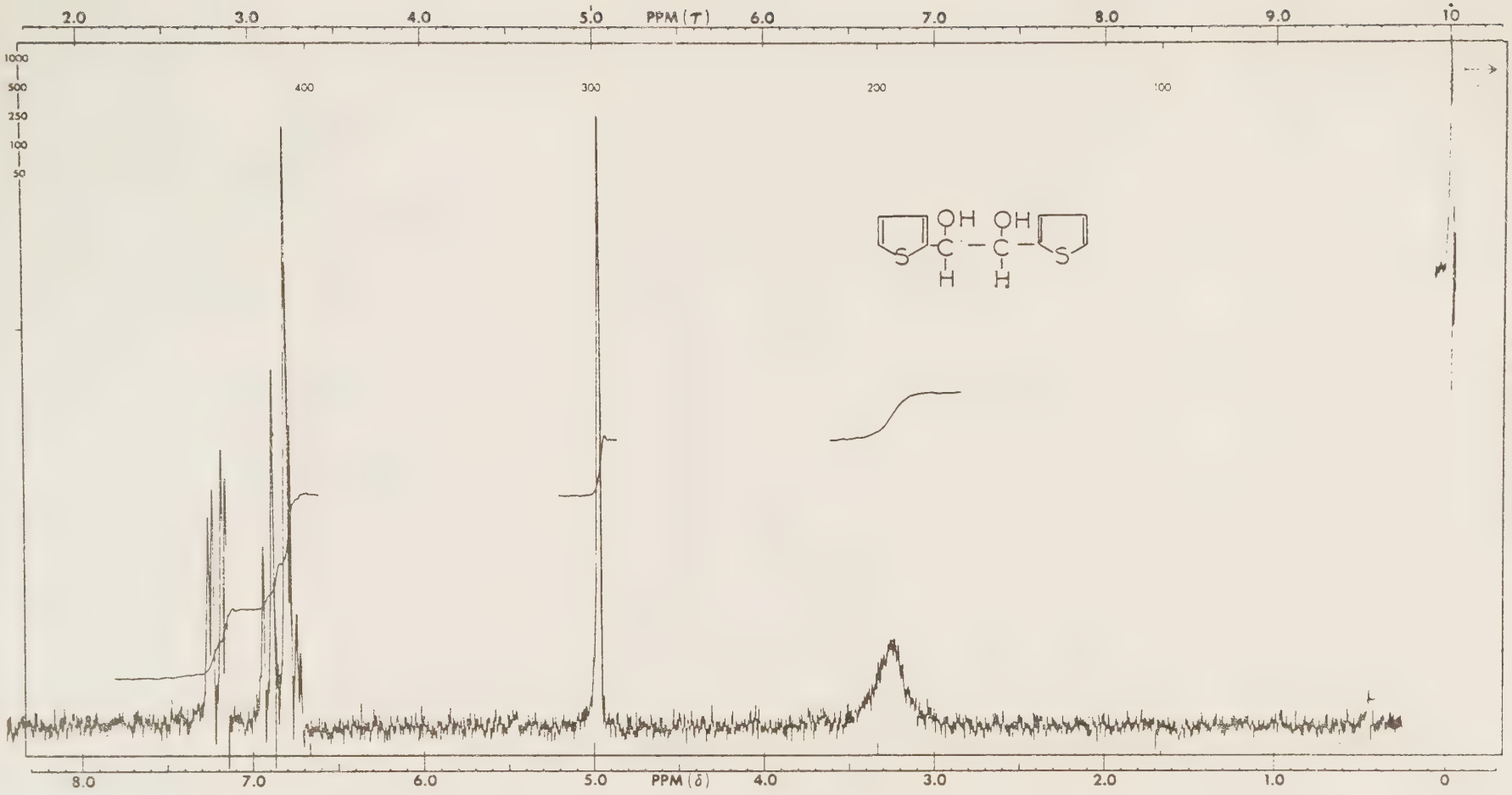
60 MC NMR
SPECTRUM NO. 1dia

OPERATOR: MS DATE 18/01/68

SAMPLE: hydrothénoïne A

SOLVENT	$CDCl_3$	
TEMPERATURE		°C
FILTER BANDWIDTH	2	cps
R.F. FIELD	0,04	mG
SWEEP TIME	500	sec
SWEEP WIDTH	500	cps
SWEEP OFFSET	0	cps
SPECTRUM AMP.	40	
INTEGRAL AMP.	10	
REMARKS:		

VARIAN ASSOCIATES CHART S60-C



60 MC NMR
SPECTRUM NO. 1067

OPERATOR: ...M S. DATE 23 / 01 / 68

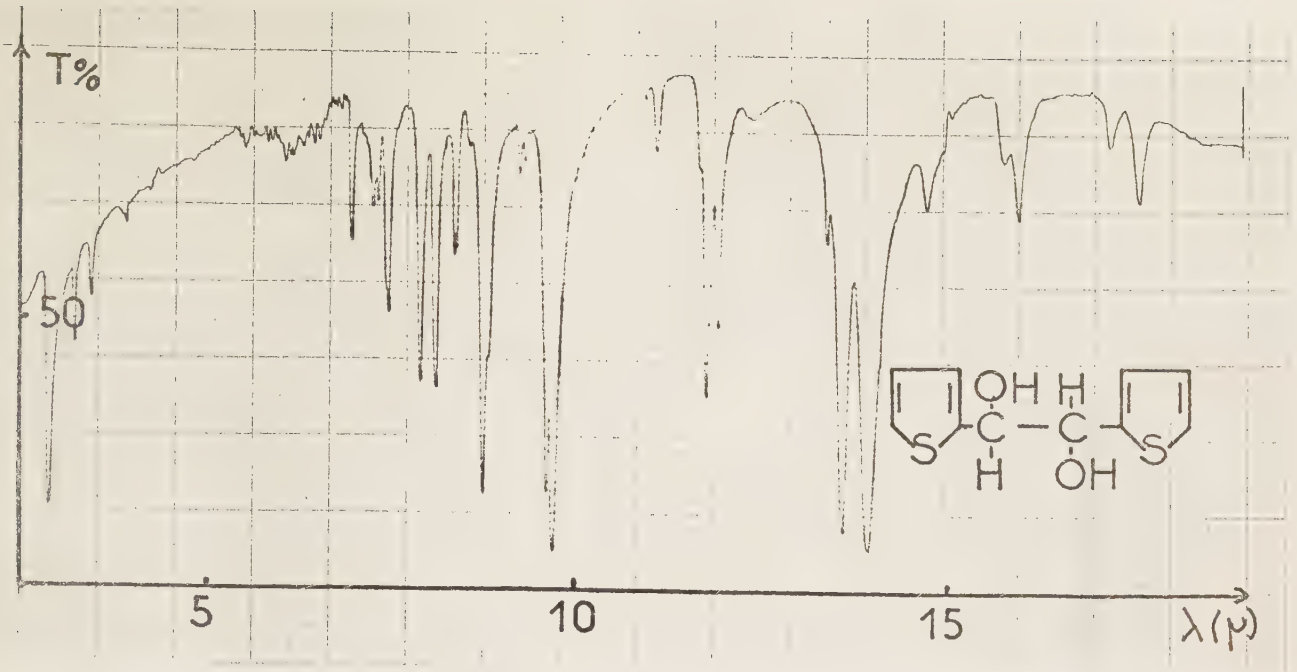
SAMPLE: hydrothénoïne. B.

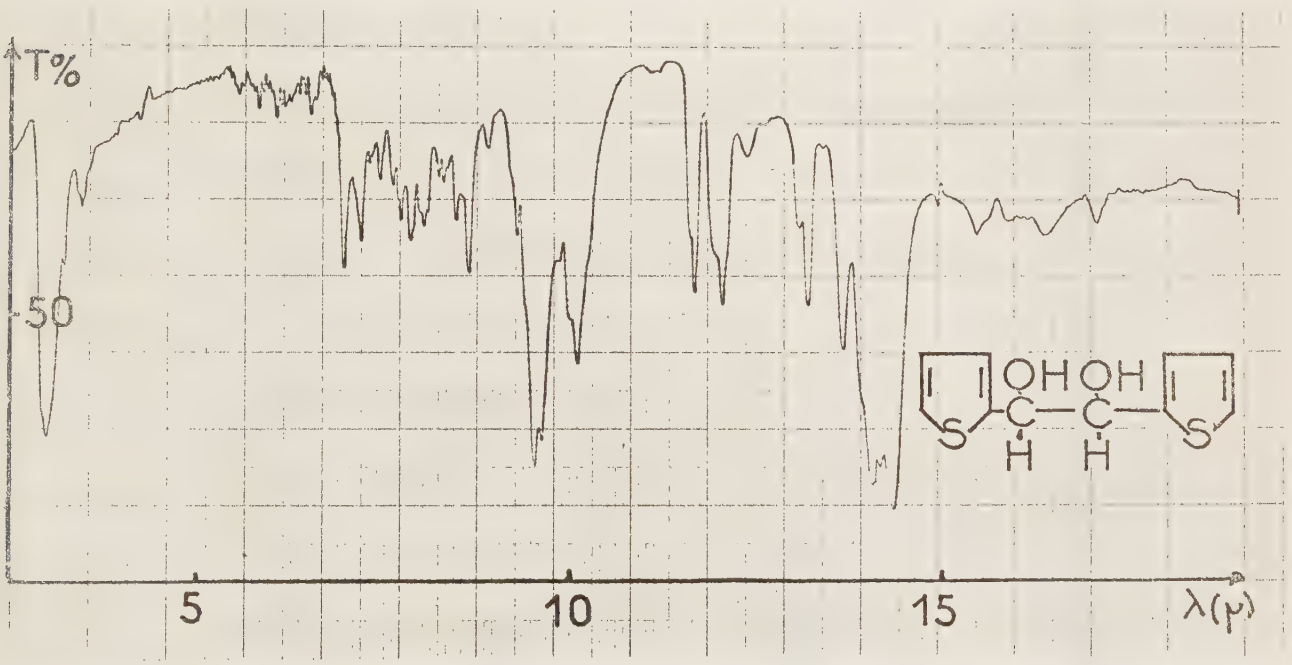
SOLVENT	SOL_2	
TEMPERATURE		°C
FILTER BANDWIDTH	2	cps
R.F. FIELD	0,05	mG
SWEEP TIME	500	sec
SWEEP WIDTH	500	cps
SWEEP OFFSET	0	cps
SPECTRUM AMP	25	
INTEGRAL AMP.	10	

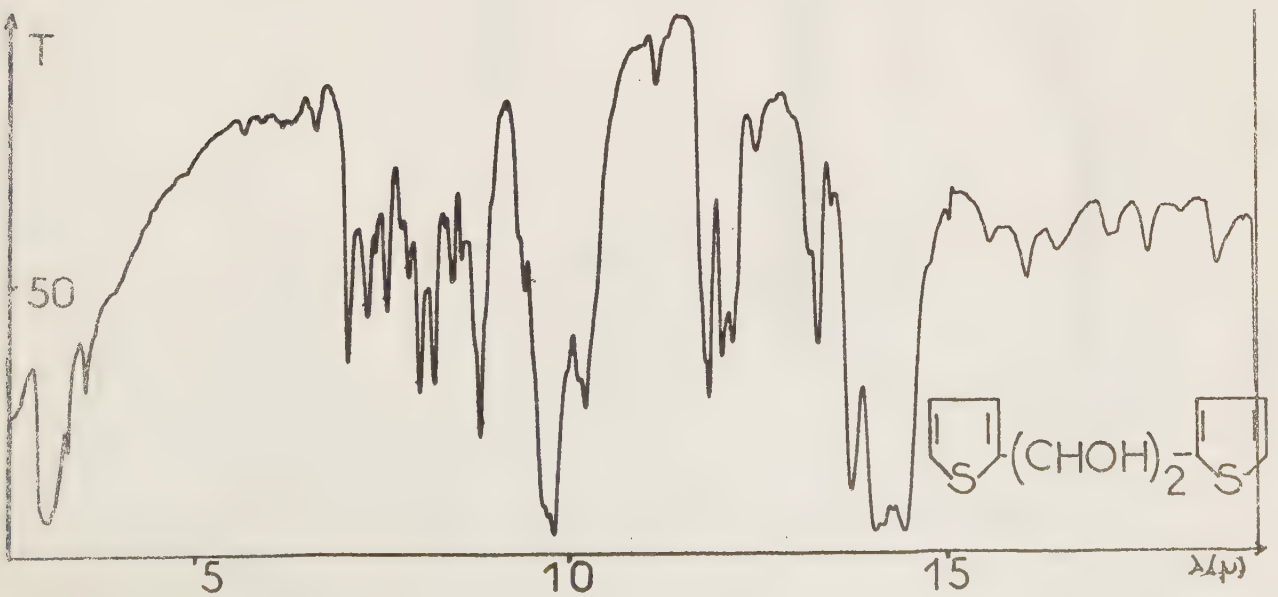
REMARKS:

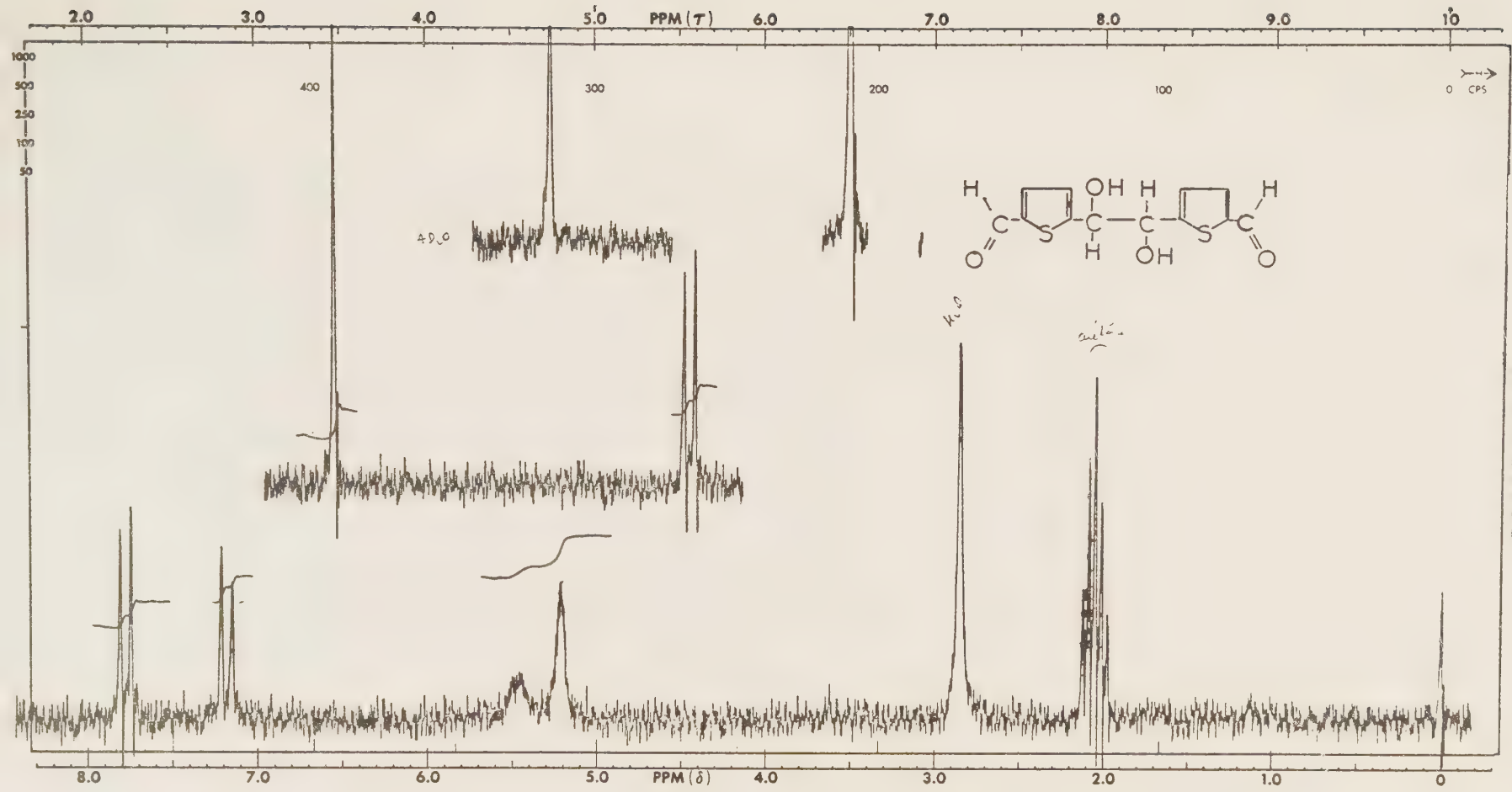
VARIAN associates

CHART 560-C


T%
50
5
10
15
λ(μ)
OH H
C C
S S
H OH


T%
50
5
10
15
λ(μ)
OH OH
C C
S S
H H


T
50
5
10
15
λ(μ)
S
(CHOH)2
S



60 MC NMR
SPECTRUM NO. 1258

OPERATOR: MS DATE 8/03/68

SAMPLE: SALAÜN

RTDA

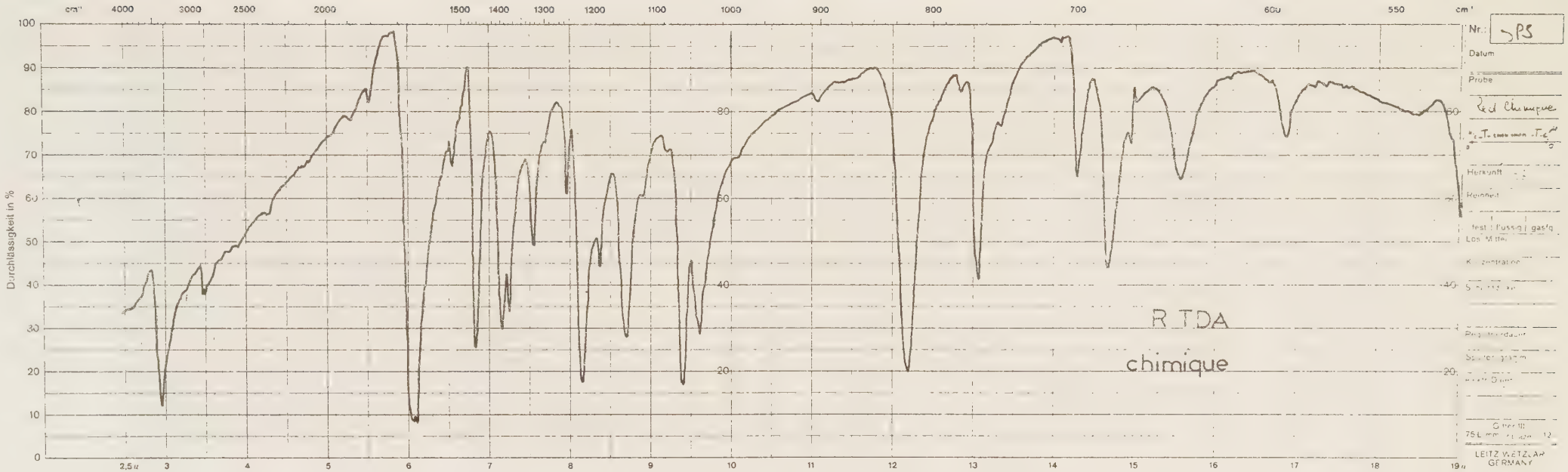
chimique

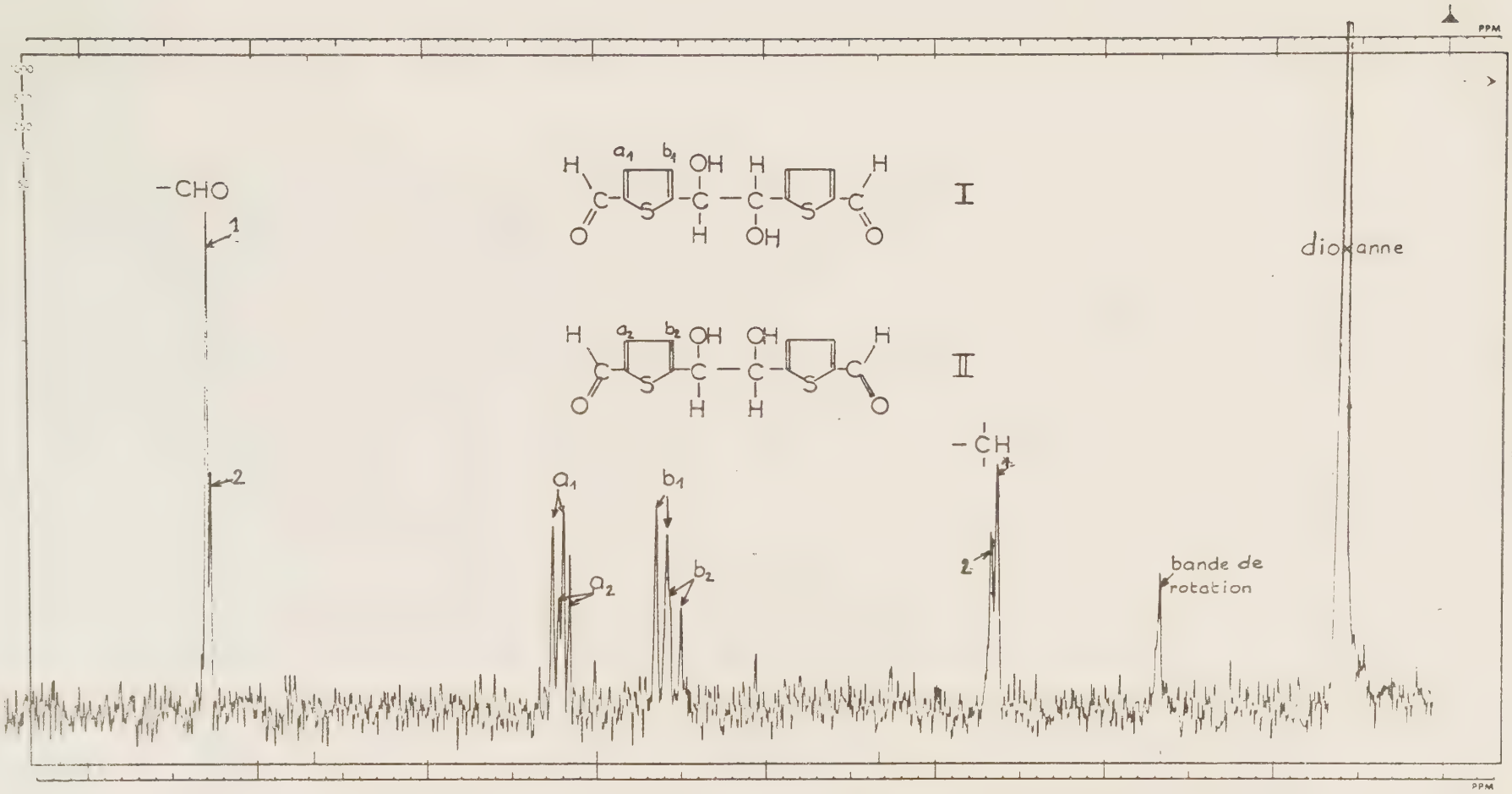
SOLVENT	$(CD_3)_2CO$			+ED_2O
TEMPERATURE				°C
FILTER BANDWIDTH	4			CPS
R.F. FIELD	0.06			mG
SWEEP TIME	500			SEC
SWEEP WIDTH	500			CPS
SWEEP OFFSET	0	200		CPS
SPECTRUM AMP.	40			
INTEGRAL AMP.	10			
REMARKS:				

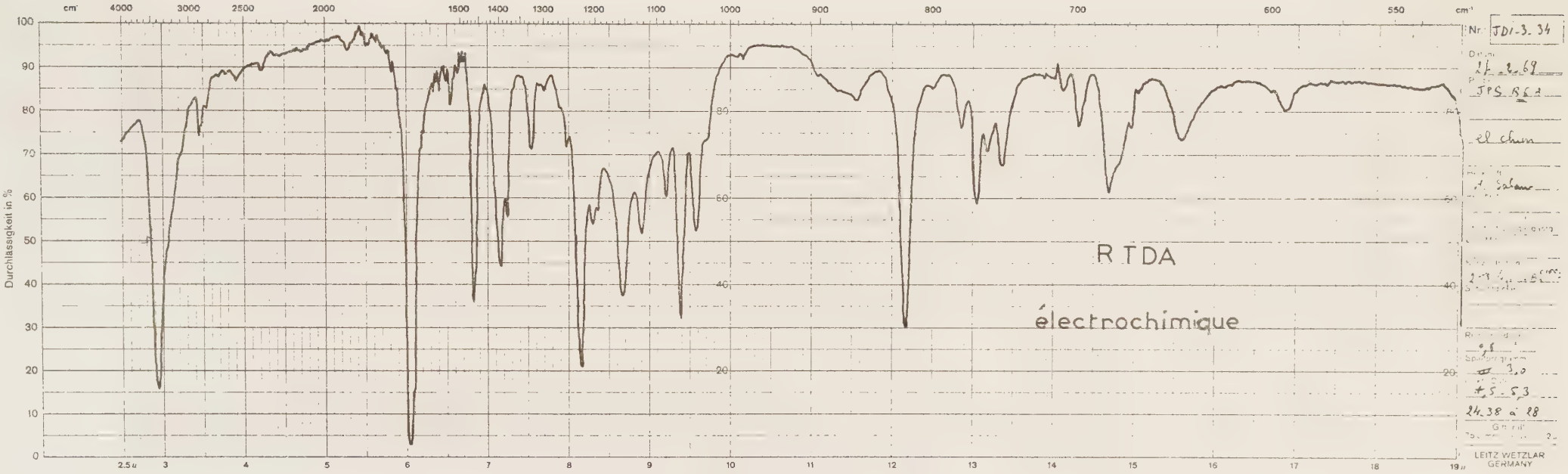
VARIAN associates

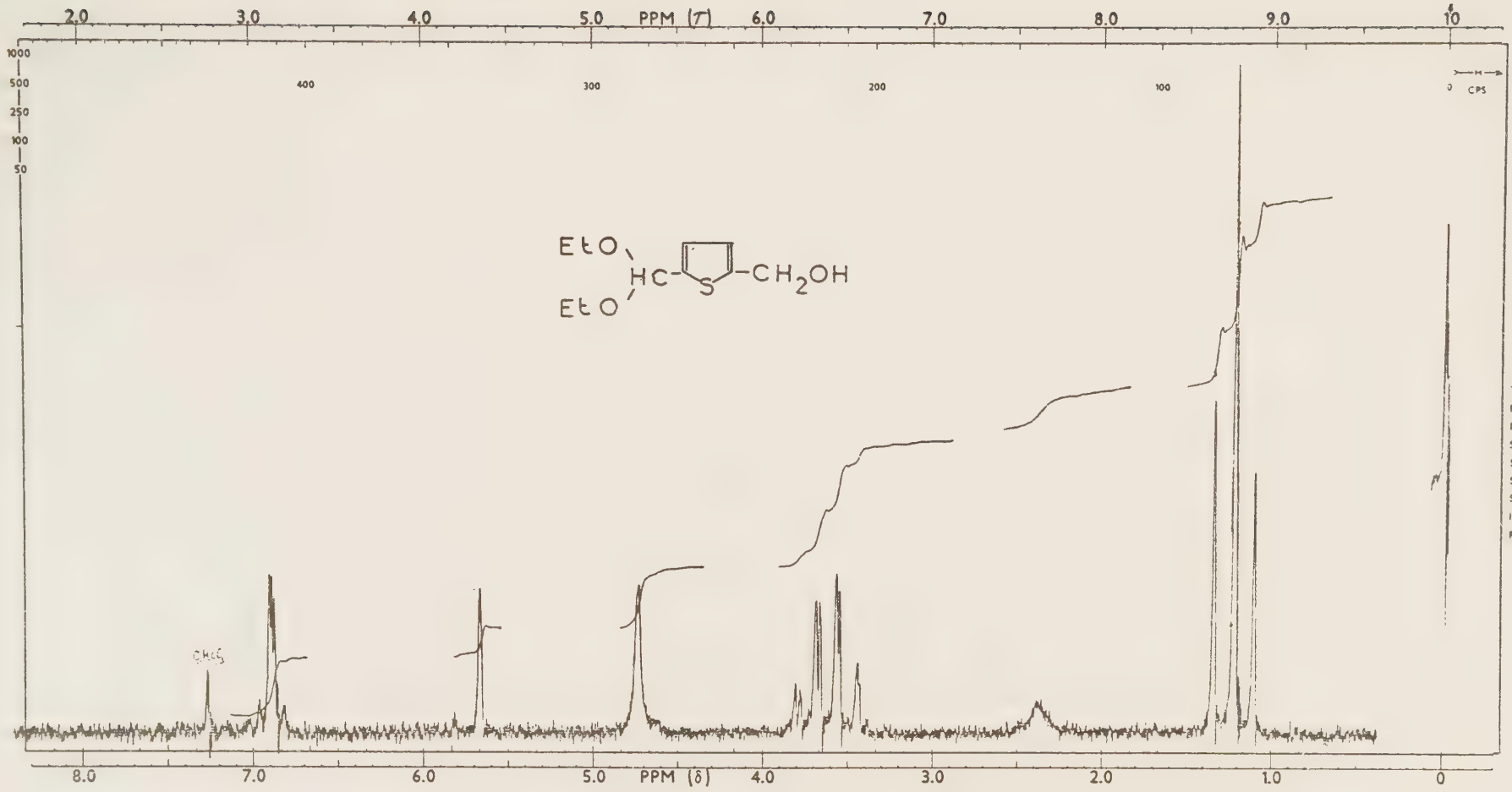
CHART 560-C

PRINTED IN U.S.A.


cm⁻¹ 4000 3000 2500 2000 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600 550 cm⁻¹
Durchlässigkeit in %
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
2,5 u 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 u
RTDA
chimique
Nr.: SPS
Datum
Probe
Red Chimique
Herkunft
Lösungsmittel
LEITZ WETZLAR
GERMANY


PPM
−CHO
1
2
I
II
dioxanne
RTDA
électrochimique
SOLVENT: (CD3)2CO + εD2O
FILTER BANDWIDTH: cps
R. F. FIELD: mG
SWEEP TIME: sec
SWEEP WIDTH: cps
SWEEP OFFSET: cps
SPECTRUM AMP:
INTEGRAL AMP:
REMARKS.
accumulé 25 fois
sur C-700
(référence : dioxanne)
bande de
rotation
60 MC NMR
SPECTRUM NO.
OPERATOR: M S DATE 27/02/69
SAMPLE: SALAUN
VARIAN associates
PALO ALTO CALIFORNIA
INSTRUMENT DIVISION
CHART S-008
PRINTED IN U.S.A.


cm⁻¹ 4000 3000 2500 2000 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600 550 cm⁻¹
Durchlässigkeit in %
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
2.5 u 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 u
R TDA
électrochimique
Nr. JDI-3-34
LEITZ WETZLAR GERMANY



60 MC NMR
SPECTRUM NO. _____

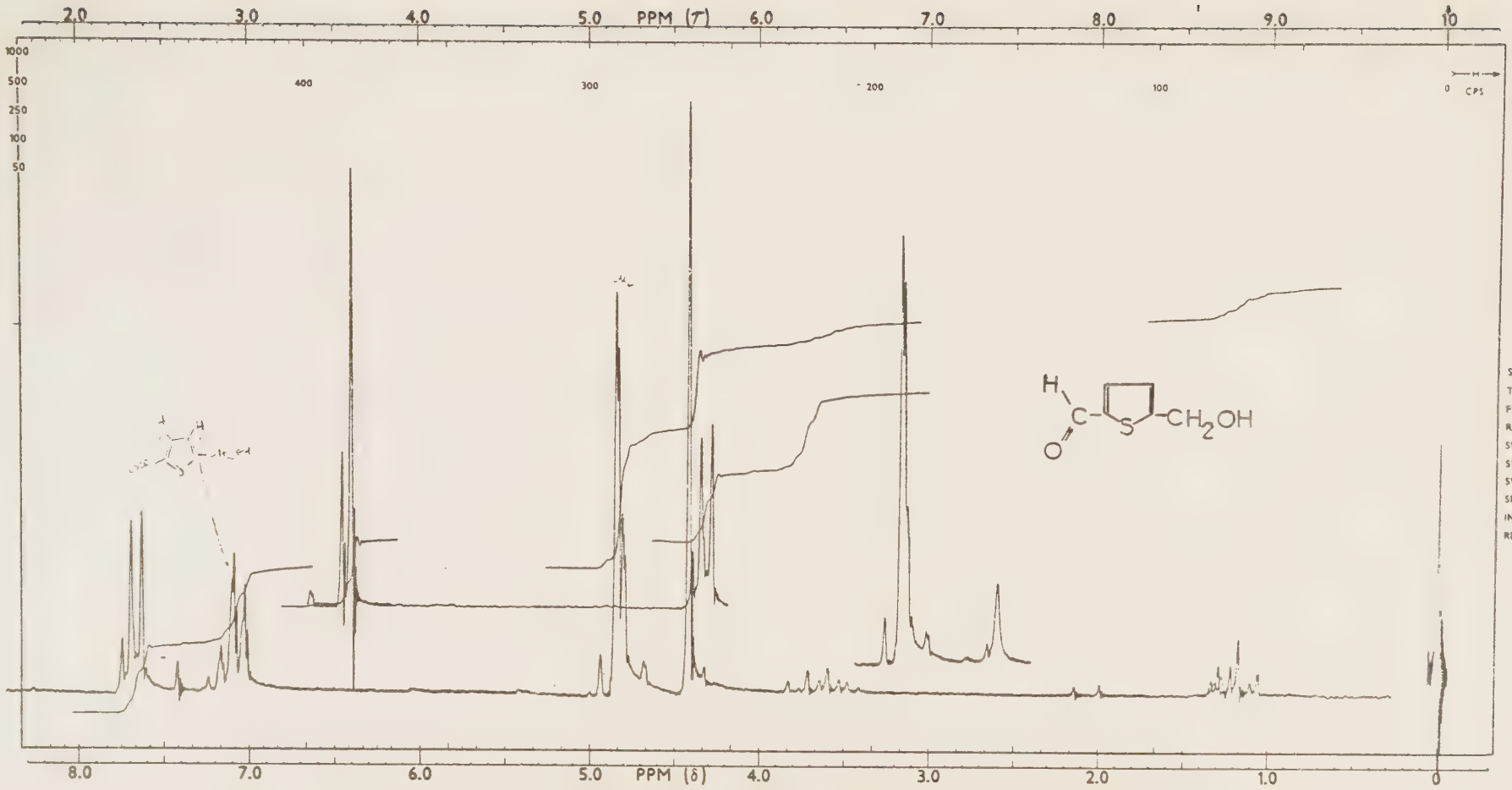
OPERATOR: MS DATE 4-02-72

SAMPLE: SALAÜN

SOLVENT	$CDCl_3$				
TEMPERATURE					°C
FILTER BANDWIDTH	4				cps
R.F FIELD	9,01				mG
SWEEP TIME	500				sec
SWEEP WIDTH	500				cps
SWEEP OFFSET	0				cps
SPECTRUM AMP.	3,2				
INTEGRAL AMP.	20				
REMARKS:					

CHART S60-C

VARIAN s.a.
BP 12 - 91 ORSAY
Tel. 920.83.12.



60 MC NMR
SPECTRUM NO. _____

OPERATOR: MS DATE 15/02/71

SAMPLE: SALAÜN

SOLVENT	$CDCl_3$	+ ED_2O	
TEMPERATURE			°C
FILTER BANDWIDTH	4		cps
R.F. FIELD	0,02		mG
SWEEP TIME	500		sec
SWEEP WIDTH	500		cps
SWEEP OFFSET	0	200	cps
SPECTRUM AMP	1		
INTEGRAL AMP.	20		

REMARKS:

Impur

CHART S60-C

VARIAN s.a.
BP 12 - 91 ORSAY
Tel. 920.83.12.

B I B L I O G R A P H I E

1 - P. ZUMAN — Coll. Czech. Chem. Comm. 1968 33 2548

2 - P. ZUMAN, D. BARNES, A. RYVOLOVA-KEJHAROVA — Discuss. Faraday Soc. 1968 45 202

3 - E. LAVIRON — Coll. czech. Chem. Comm. 1965 30 4219

4 - P.J. ELVING, J.T. LEONE — J. Amer. Chem. Soc. 1958 80 1021

5 - R.M. POWERS, R.A. DAY — J. Amer. Chem. Soc. 1958 80 808

6 - J. GRIMSHAW, J.S. RAMSEY — J. Chem. Soc. (Ser. C) 1966 653

7 - E. LAVIRON, J.C. LUCY — Bull. Soc. Chim. 1966 2202

8 - J. STRADINS, V. TERANDS — Latv. PSR Zinatnu Akad. Vestis 1964 169

9 - F. CAPPELLINA, A. DRUSANI — Gazz. Chim. Ital. 1954 84 939

10 - F. CAPPELLINA — Ann. Chim. (Italie) 1958 48 535

11 - E. LAVIRON, J. TIROUFLET — Advances in Polarography - Pergamon Press New York 1960 p. 727

12 - J.H. STOCKER, R.M. JENEVEIN — J. Org. Chem. 1968 33 294

13 - C. CAULLET, J.M. BESSIN, J.C. BODARD — C.R. Acad. Sc. 1965 261 1948

14 - SG. MATRANOVSKII, V. PAVLOV, Y.B. VOL'KENSTEIN — Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1965 1507

15 - J.M. SAVEANT — Bull. Soc. Chim. 1967 471, 481, 486

16 - C.P. ANDRIEUX, L. NADJO. J.M. SAVEANT — Electroanal. Chem. 1970 26 147

17 - B. CHOQUET — Thèse 3° cycle Rouen 1970 et références citées

18 - V. PRENINGER, H. POTESILOVA, F. SANTAVY — Coll. Czech. Chem. Comm. 1958 23 860

19 - E. LAVIRON — Bull. Soc. Chim. 1961 2325

20 - Yu. KARGIN, O. MANOUSEK, P. ZUMAN — Electroanal. Chem. 1966 12 443

21 - P. ZUMAN, O. MANOUSEK, S.G. VIG — Electroanal. Chem. 1968 19 147

22 - R.H. PHILP Jr, R.L. FLURRY, R.A. DAY Jr. — J. Electrochem. Soc. 1964 111 328

23 - Yu KARGIN, V.Z. KONDRANINA, R.T. SAFIN — Isv. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim) 1970 6 1264 et 1268

24 - S.G. MAIRANOVSKII — Isv. Akad. Nauk SSSR (Ser Khim) 1961 12 2140

25 - S.G. MAIRANOVSKII — Talanta 1965 12 1299

26 - J. KOUTECKY, V. HANUS — Coll. Czech. Chem. Comm. 1955 20 124

27 - J.M. SAVEANT, E. VIANELLO — Electrochimica Acta 1967 12 1545

28 - P. RUETSCHI, G. TRUMPLER — Helv. Chim. Acta 1952 35 1021 et 1486

29 - R.P. BELL — Advances in Physical Oeganic Chemistry Acad. Press London 1966 t.4 p 1-29

30 - J. TIROUFLET — Advances in polarography Pergamon Press New York 1960 p 740

31 - E. LAVIRON, J. TIROUFLET — C.R. Acad. Sc. 1959 248 826

32 - S. CABANI, C. CONTI, G. CECCARELLI — Gazz. Chim. (Italie) 1968 923

- G. DEMONT — Thèse 3° Cycle Rouen 1969
- G. QUEGUINER, M. SALAUN-BOUIX, P. PASTOUR — Bull. Soc. Chim. 1970 3690
- L. NADJO, J.M. SAVEANT — Electroanal. Chem. 1971 33 419
- R.N. ADAMS — Electrochemistry at solid electrodes M. DEKKER New York 1969
- R.P. FRANKENTHAL, I.SHAIN — J. Am. Chem. Soc. 1956 78 2969
- O. FISCHER, L. KISOVA, J. STEPANEK — Electroanal. Chem. 1968 17 233
- J. CHUCHE, G. DANA, M.R. MONOT — Bull. Soc. Chim. 1967 3300
- J. THIELE, E. WEITZ — J. Liebig's Analen der Chemie Band 377 1-22
- C. CAULLET — Thèse Paris 1965
- C. CAULLET — Bull. Soc. Chim. 1965 3459
- W.J. KING, F.F. NORD — J. Org. Chem. 1948 13 635
- Ya. L. GOLD' FARB — Isv. Akad. Nauk SSSR (Ser.Khim.) 1963 12 2172
- J.P. SALAUN — Travaux non publiés
- I. DESCHAMP, W.J. KING, F.F. NORD — J. Org. Chem. 1949 14 184
- V.J. PUSIGLI, G.L. CLAPPER, D.H. EVANS — Anal. Chem. 1969 41 279